

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
3 janvier 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 02/00634 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
**C07D 301/12**

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP01/07269

(22) Date de dépôt international : 26 juin 2001 (26.06.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/08353 28 juin 2000 (28.06.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
SOLVAY (Société Anonyme) [BE/BE]; 33, rue du Prince  
Albert, B-1050 Bruxelles (BE).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) :  
BALTHASART, Dominique [BE/BE]; 150, rue du  
Château Beyaerd, B-1120 Bruxelles (BE).

(74) Mandataires : VANDE GUCHT, Anne etc.; Solvay (So-  
ciété Anonyme), Département de la Propriété Intellectuelle,  
310, rue de Ransbeek, B-1120 Brussels (BE).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un  
brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AE,  
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA,  
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE,  
SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU,  
ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG,  
KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY,  
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de  
la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour la désignation  
suivante US
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US  
seulement

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

WO 02/00634 A1

(54) Title: METHOD FOR CONTINUOUS OXIRANE PRODUCTION

(54) Titre : PROCEDE CONTINU DE FABRICATION D'OXIRANNE

(57) Abstract: The invention concerns a method for continuous production of oxirane by reacting an olefin with a peroxidized compound in the presence of a catalyst, a solvent and water in an installation comprising at least a reactor containing the catalyst and at least two distillation columns, said method consisting in recycling the solvent if the reactor without prior water purification nor elimination.

(57) Abrégé : Procédé continu de fabrication d'oxiranne par réaction d'une oléfine avec un composé peroxydé en présence d'un catalyseur, d'un solvant et de l'eau dans une installation comprenant au moins un réacteur contenant le catalyseur et au moins deux colonnes à distiller, selon lequel on recycle le solvant dans le réacteur sans purification préalable ni élimination d'eau.

## PROCEDE CONTINU DE FABRICATION D'OXIRANNE

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'oxiranne par réaction entre une oléfine et un composé peroxydé en présence d'un catalyseur et d'un solvant. En particulier, elle concerne la fabrication d'oxyde de propylène par  
5 époxydation de propylène au moyen de peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur contenant du TS-1.

Il est connu de fabriquer de l'oxyde de propylène par réaction entre le propylène et un composé peroxydé en présence de TS-1. Par exemple, dans le brevet US 5,849,937 un tel procédé est réalisé dans plusieurs réacteurs disposés  
10 en série. Dans ce procédé connu, le milieu sortant du dernier réacteur peut être fractionné ou traité d'une autre manière pour récupérer l'époxyde. L'oléfine non convertie peut être recyclée.

Toutefois, dans ce procédé, le milieu sortant du dernier réacteur contient, outre l'oléfine non convertie, le solvant et éventuellement de l'eau. Ce procédé  
15 présente comme inconvénient qu'il est peu économique car il n'est pas envisagé de récupérer le solvant.

La présente invention vise à remédier à cet inconvénient en fournissant un nouveau procédé qui permet de manière simple de récupérer le solvant, d'éliminer l'eau et de minimaliser la consommation de vapeur et/ou d'énergie.

20 A cet effet, l'invention concerne un procédé continu de fabrication d'oxiranne par réaction d'une oléfine avec un composé peroxydé en présence d'un catalyseur, d'un solvant et de l'eau dans une installation comprenant au moins un réacteur contenant le catalyseur et au moins deux colonnes à distiller, selon lequel :

- 25
- on introduit dans le réacteur l'oléfine, le solvant, le composé peroxydé et l'eau,
  - on y effectue une époxydation de l'oléfine pour former l'oxiranne,
  - on soutire du réacteur un milieu comprenant l'oxiranne formé, l'oléfine non convertie, le solvant, le composé peroxydé non consommé, l'eau et  
30 éventuellement des sous-produits,
  - on introduit le milieu dans une colonne à distiller (A),

- 2 -

- on recueille en tête de la colonne (A) un mélange contenant la majeure partie de l'oxiranne formé et de l'oléfine non convertie, du solvant, de l'eau et éventuellement des sous-produits,
- on introduit le mélange dans un condenseur pour éliminer une partie de l'oléfine non convertie,
- on recueille le mélange appauvri en oléfine non convertie sous forme liquide,
- on introduit le mélange liquide dans une deuxième colonne à distiller (B),
- on recueille en pied de la colonne (B) un mélange de solvant et d'eau que l'on recycle dans le réacteur, et
- on recueille en tête de la colonne (B) un milieu à base d'oxiranne.

Une des caractéristiques essentielles de la présente invention réside dans la possibilité de recycler directement dans le réacteur sans traitement de purification et/ou d'élimination de l'eau, le milieu recueilli en pied de la colonne (B). Ceci permet de récupérer le solvant de manière simple sans traitement de purification, tout en gardant une bonne productivité.

La distillation dans la colonne (A) a pour fonction d'éliminer le plus vite possible l'oxiranne dès sa formation dans le milieu réactionnel pour éviter qu'il entre en contact avec les autres constituants du milieu réactionnel et pour éviter que des sous-produits soient ainsi formés. La demanderesse a en effet constaté que, lorsque l'on fabrique de l'oxyde de propylène au moyen d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à titre de composé peroxydé et du méthanol à titre de solvant, des sous-produits sont formés par réaction entre l'oxyde de propylène et l'eau ou le méthanol, et notamment le propylène glycol et des méthoxypropanols de formule  $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-OCH}_3$  et  $\text{CH}_3\text{-CH(OCH}_3\text{)-CH}_2\text{OH}$ . Lorsque l'épichlorhydrine est fabriquée, des sous-produits sont formés par réaction entre l'épichlorhydrine et l'eau ou le méthanol, et notamment le 1-chloropropanediol et des chlorométhoxypropanols de formule  $\text{ClCH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-OCH}_3$  et  $\text{Cl-CH}_2\text{-CH(OCH}_3\text{)-CH}_2\text{OH}$ . La formation de sous-produits réduit la sélectivité du procédé et dès lors son rendement.

La séparation dans la colonne (A) est effectuée dans une colonne à distiller séparée et distincte du réacteur d'époxydation. Puisque le catalyseur ne quitte pas le réacteur d'époxydation, la distillation est donc effectuée en l'absence du catalyseur d'époxydation afin d'éviter le contact entre l'oxiranne formé et le catalyseur d'époxydation car celui-ci favorise la formation des sous-produits.

- 3 -

Le mélange recueilli en tête de la colonne (A) contient généralement :

- de l'oxiranne en une concentration de 30 à 90 % en poids, le plus souvent de 45 à 75 % en poids;
- 5 - de l'oléfine non convertie en une concentration de 2 à 20 % en poids, le plus souvent de 5 à 15 % en poids;
- du solvant en une concentration de 5 à 40 % en poids, le plus souvent de 10 à 25 % en poids;
- de l'eau en une concentration de moins de 5 % en poids, le plus souvent de moins de 2 % en poids.

10 Le mélange recueilli en pied de la colonne (A) contient généralement :

- du solvant en une concentration de 25 à 99 % en poids, en particulier de 50 à 95 % en poids;
- de l'oléfine non convertie en une concentration de moins de 1 % en poids, en particulier de moins de 0,1 % en poids;
- 15 - du composé peroxydé non consommé en une concentration de 0,1 à 10 % en poids, en particulier de 0,2 à 6 % en poids;
- de l'eau en une concentration de 5 à 60 % en poids, en particulier de 20 à 50 % en poids;
- des sous-produits en une concentration de 0,1 à 10 % en poids, en particulier de 0,2 à 6 % en poids.

20 Le condenseur disposé en aval de la colonne (A) a pour fonction d'éliminer une partie de l'oléfine non convertie présente dans le milieu entrant dans le condenseur, et de récupérer un mélange appauvri en oléfine non convertie sous forme liquide. Le mélange liquide sortant du condenseur ne  
25 contient généralement pas plus que 2 % en poids d'oléfine non convertie, en particulier pas plus que 0,5 % en poids.

La distillation dans la colonne (B) a pour fonction de séparer le solvant et l'eau du milieu entrant la colonne (B). Après séparation, le milieu contenant l'oxiranne, que l'on recueille en tête de la colonne (B), ne contient généralement  
30 pas plus que 10 % en poids de solvant, en particulier pas plus que 5 % en poids. Il ne contient habituellement pas plus que 0,5 % en poids d'eau, en particulier pas plus que 0,1 % en poids.

Le mélange de solvant et d'eau recueilli en pied de la colonne (B) contient généralement :

- 35 - de 25 à 99 % en poids de solvant, en particulier de 50 à 95 % en poids; et
- de 0 à 20 % en poids d'eau, en particulier de 0 à 10 % en poids.

Les conditions dans lesquelles sont réalisées chaque distillation (dans les colonnes (A) et (B)) dépendent de la nature de l'oxiranne (et notamment de sa température d'ébullition), de sa concentration dans le milieu introduit dans la colonne à distiller, de la nature des autres constituants du milieu, de leur

5 température d'ébullition et du rendement souhaité de la distillation.

Chaque distillation est généralement réalisée à une température supérieure ou égale à 10°C, de préférence supérieure ou égale à 40°C, les valeurs supérieures ou égales à 50°C étant recommandées. La température est habituellement inférieure ou égale à 125°C, le plus souvent inférieure ou égale à

10 110°C, les valeurs inférieures ou égales à 100°C étant préférées.

Chaque distillation est couramment effectuée à une pression supérieure ou égale à 0,2 bar, de préférence supérieure ou égale à 0,5 bar, les valeurs supérieures ou égales à 1 bar étant les plus courantes. La pression est en général inférieure ou égale à 5 bar, en particulier inférieure ou égale à 3 bar, les valeurs

15 inférieures ou égales à 2 bar étant tout particulièrement recommandées. Dans la présente description, toute référence à la pression de la distillation correspond à la pression absolue mesurée en tête de la colonne de distillation.

Chaque colonne de distillation utilisable dans le procédé selon l'invention est connue en elle-même. On peut utiliser, par exemple, une colonne à plateaux

20 conventionnels ou une colonne à plateaux de type "dual-flow" ou encore une colonne à empilage en vrac ou structuré.

Chaque distillation permet de séparer la majeure partie de l'oxiranne formé du milieu réactionnel d'époxydation. Cette majeure partie est en général supérieure ou égale à 80 % de la quantité d'oxiranne formé dans le premier

25 réacteur. Elle est le plus souvent supérieure ou égale à 90 %. Habituellement, elle est inférieure ou égale à 99,9 %. En particulier inférieure ou égale à 99 %.

Le nombre de plateaux théoriques dans chaque colonne à distiller est généralement supérieur ou égal à 20, plus spécialement supérieur ou égal à 40. Un nombre inférieur ou égal à 80 donne de bons résultats. Un nombre inférieur

30 ou égal à 60 est recommandé.

Le taux de reflux molaire (qui correspond au débit molaire de liquide renvoyé en tête de colonne ramené à l'ensemble du distillat - vapeur plus liquide - prélevé en tête de colonne) dans chaque colonne à distiller est habituellement supérieur ou égal à 0,5, de préférence supérieur ou égal à 0,8. Ce taux est

35 couramment inférieur ou égal à 5, le plus souvent inférieur ou égal à 2,5.

Dans une première forme de réalisation particulière du procédé selon l'invention, on introduit le milieu recueilli en tête de la colonne (B) dans une troisième colonne à distiller (C) et on recueille en tête de la colonne (C) de l'oléfine non convertie. Celle-ci peut avantageusement être recyclée dans le réacteur.

La distillation dans la colonne (C) a pour fonction d'éliminer l'oléfine non convertie du milieu entrant dans la colonne (C) et donc de purifier le milieu contenant l'oxiranne en oléfine non convertie. Lorsque l'oléfine introduite dans le réacteur contient des impuretés, en général légères, celles-ci sont également éliminées dans la colonne (C). On peut citer à titre d'exemple des sources de propylène qui contiennent jusque 10 % en poids de propane.

La distillation dans la colonne (C) peut être effectuée dans les conditions précisées plus haut pour les colonnes (A) et (B).

Le milieu recueilli en tête de la colonne (C) contient généralement :

- de 30 à 90 % en poids d'oléfine, en particulier de 40 à 70 % en poids; et
- de 10 à 70 % en poids d'impuretés introduites avec l'oléfine dans le réacteur, en particulier de 30 à 60 % en poids.

Le milieu recueilli en pied de la colonne (C) ne contient généralement pas plus que 0,05 % en poids d'oléfine non convertie, en particulier pas plus que 0,01 % en poids. Il ne contient généralement pas plus que 0,1 % en poids d'impuretés introduites avec l'oléfine, en particulier pas plus que 0,02 % en poids.

Dans une deuxième forme de réalisation du procédé selon l'invention, on introduit le milieu recueilli en pied de la colonne (C) dans une quatrième colonne à distiller (D) et on recueille en tête de la colonne (D) l'oxiranne formé. Le milieu recueilli en pied de la colonne (D), qui contient des sous-produits, peut avantageusement être recyclé dans la colonne (B). Ce recyclage permet d'éliminer de l'oxiranne les sous-produits formés dans la colonne (C) par réaction de l'oxiranne avec le solvant (en particulier l'alcool) et l'eau ou par corrosion tout en permettant la récupération de l'oxiranne entraîné.

La distillation dans la colonne (D) a pour fonction d'éliminer les impuretés lourdes telles que les sous-produits décrits plus haut du milieu entrant dans la colonne (D), les sous-produits formés dans la colonne (D) même et les produits de corrosion, et donc de purifier le milieu contenant l'oxiranne en impuretés lourdes.

La distillation dans la colonne (D) peut être effectuée dans les conditions précisées plus haut pour les colonnes (A) et (B).

Le produit final recueilli en tête de la colonne (D) ne contient généralement pas plus que 0,1 % en poids d'impuretés lourdes, en particulier pas plus que 0,01 % en poids. Il contient généralement au moins 95 % en poids d'oxiranne, en particulier au moins 98 %, de préférence au moins 99,5 % en poids. On peut  
5 atteindre une pureté de 99,9 voire 99,99 % en poids.

Dans une troisième forme de réalisation du procédé selon l'invention, le réacteur est constitué de deux réacteurs disposés en parallèle, les deux réacteurs pouvant opérer simultanément ou alternativement. Cette troisième forme de réalisation présente l'avantage de pouvoir fabriquer de l'oxiranne en continu avec  
10 un rendement relativement constant bien que l'activité catalytique du catalyseur d'époxydation chute avec le temps. Cette forme de réalisation permet en effet d'arrêter un des deux réacteurs pour régénérer ou remplacer le catalyseur y présent pendant que l'autre réacteur continue de fabriquer.

Dans une quatrième forme de réalisation du procédé selon l'invention, le milieu soutiré du réacteur est d'abord soumis à une détente avant de l'introduire  
15 dans la colonne (A). Cette forme convient particulièrement bien lorsque l'époxydation est réalisée sous pression ou en présence d'un composé gazeux. Ce composé gazeux peut être l'oléfine-même (par exemple le propylène) ou un gaz inerte que l'on introduit dans le milieu réactionnel d'époxydation pour permettre  
20 d'entraîner l'oxiranne et de le sortir du réacteur, comme décrit dans la demande de brevet WO 99/48883 de la demanderesse.

Dans une cinquième forme de réalisation du procédé selon l'invention, le catalyseur est présent dans le réacteur sous forme de particules dont une partie au moins se trouve à l'état fluidisé, comme décrit dans la demande de brevet de la  
25 demanderesse déposée le même jour que la présente demande de brevet et intitulée "Procédé de fabrication d'oxiranne en présence d'un catalyseur sous forme de particules" (dont le contenu est incorporé par référence). Cette forme de réalisation permet d'obtenir une dispersion homogène du catalyseur dans le milieu réactionnel d'époxydation, un bon échange thermique et donc un contrôle  
30 aisé de la température de réaction. Dans cette forme, il est recommandé que le milieu sortant du réacteur passe à travers un filtre avant d'être introduit dans la colonne (A) ou, le cas échéant, avant d'être soumis à la détente.

Dans une sixième forme de réalisation préférée, l'installation comporte au moins deux réacteurs disposés en série, dont chacun contient une partie du  
35 catalyseur, et au moins trois colonnes à distiller, et selon lequel:

- 7 -

- on introduit dans un premier réacteur une première partie de l'oléfine, le solvant et le composé peroxydé,
- on y effectue une époxydation de la première partie de l'oléfine pour former une première partie de l'oxiranne,
- 5 - on soutire de ce premier réacteur un milieu comprenant la première partie d'oxiranne formé, le solvant, l'oléfine non convertie, le composé peroxydé non consommé et éventuellement des sous-produits,
- on introduit le milieu dans une première colonne à distiller (A),
- on recueille en tête de la colonne (A) un premier mélange contenant la majeure partie de l'oxiranne formé et de l'oléfine non convertie, du solvant de l'eau et éventuellement des sous-produits,
- 10 - on recueille en pied de la colonne (A) un premier milieu appauvri en oxiranne contenant du solvant, de l'oléfine non convertie, du composé peroxydé non consommé et éventuellement des sous-produits,
- 15 - on introduit dans un deuxième réacteur le premier milieu appauvri en oxiranne, une deuxième partie de l'oléfine et éventuellement une deuxième partie du composé peroxydé,
- on y effectue une époxydation de la deuxième partie de l'oléfine pour former une deuxième partie de l'oxiranne,
- 20 - on soutire de ce deuxième réacteur un milieu comprenant la deuxième partie d'oxiranne formé, du solvant, de l'oléfine non convertie, du composé peroxydé non consommé et éventuellement des sous-produits,
- on introduit le milieu dans une autre colonne à distiller (A'),
- on recueille en tête de la colonne (A') un deuxième mélange contenant la majeure partie de l'oxiranne formé et de l'oléfine non convertie, du solvant, de l'eau et éventuellement des sous-produits,
- 25 - on recueille en pied de la colonne (A') un deuxième milieu appauvri en oxiranne contenant du solvant, de l'oléfine non convertie, du composé peroxydé non consommé et éventuellement des sous-produits,
- 30 - on introduit chacun des premier et deuxième mélanges contenant la majeure partie de l'oxiranne formé et l'oléfine non convertie dans un condenseur pour séparer une partie de l'oléfine non convertie,
- on soutire de chaque condenseur un mélange appauvri en oléfine non convertie sous forme liquide,
- 35 - on introduit le mélange liquide dans une deuxième colonne à distiller (B),



- 8 -

- on recueille en pied de la colonne (B) un mélange de solvant et d'eau que l'on recycle dans le premier réacteur, et
- on recueille en tête de la colonne (B) un milieu à base d'oxiranne.

Dans cette sixième forme de réalisation du procédé selon l'invention, il  
5 peut être avantageux d'introduire l'entière du composé peroxydé dans le premier réacteur, comme décrit dans la demande de brevet de la demanderesse déposée le même jour que la présente demande de brevet et intitulée "Procédé de fabrication d'oxiranne au moyen d'un composé peroxydé" (dont le contenu est incorporé par référence). Le ou les réacteurs ultérieurs ne sont donc pas  
10 alimentés en composé peroxydé frais mais seulement avec le composé peroxydé qui est présent dans le milieu provenant du réacteur précédent et qui n'a pas été consommé dans ce réacteur précédent. Le fait de ne pas ajouter du composé peroxydé dans le(s) réacteur(s) ultérieur(s) permet de consommer 100 % de la quantité totale de composé peroxydé mise en œuvre sans pour autant diminuer la  
15 vitesse de réaction par rapport à un procédé utilisant la même quantité totale de composé peroxydé mais dans lequel chaque réacteur est alimenté en composé peroxydé frais.

Dans cette sixième forme de réalisation du procédé selon l'invention, il peut être avantageux de recycler une fraction du milieu produit en pied de l'une  
20 des colonnes (A) et (A') vers le réacteur directement en amont. Ceci permet de maintenir constante la vitesse de circulation du milieu réactionnel dans le réacteur et de ne pas perturber l'écoulement. Cette pratique est particulièrement avantageuse lorsque le catalyseur est mis en œuvre à l'état fluidisé.

Dans cette sixième forme de réalisation, l'installation peut évidemment  
25 comprendre plus de deux réacteurs connectés en série. L'installation comporte de préférence trois réacteurs disposés en série. Dans ce cas:

- on introduit, dans un troisième réacteur, une troisième partie de l'oléfine, le deuxième milieu recueilli en pied de la colonne (A'), et éventuellement une troisième partie du composé peroxydé,
- 30 - on y effectue une époxydation de la troisième partie d'oléfine pour former une troisième partie de l'oxiranne,
- on soutire de ce troisième réacteur un milieu comprenant la troisième partie d'oxiranne, le solvant, l'oléfine non convertie, éventuellement le composé peroxydé non consommé et éventuellement des sous-produits,
- 35 - on introduit ce milieu dans encore une autre colonne à distiller (A''),

- on recueille en tête de la colonne (A'') un milieu que l'on recycle, après condensation, dans le premier réacteur,
- on recueille en pied de la colonne (A'') un effluent aqueux.

Les distillations dans les colonnes (A') et (A'') ont la même fonction que celle dans la colonne (A) et peuvent être effectuées comme dans la colonne (A).

Dans cette sixième forme de réalisation, chaque réacteur est alimenté en oléfine. Le composé peroxydé et le solvant sont introduits dans le premier réacteur. Du composé peroxydé frais peut également être introduit dans un ou plusieurs des réacteurs ultérieurs. Chaque réacteur contient une partie du catalyseur qui ne quitte pas ce réacteur. Lorsque le catalyseur est présent sous la forme d'un lit fixe, il n'est en général pas nécessaire de prendre des précautions pour maintenir le catalyseur dans le réacteur. Par contre, lorsque le catalyseur est présent sous la forme de particules dont une partie au moins est à l'état fluidisé, il est recommandé de prévoir une zone de dégagement surmontant le lit fluide pour arrêter les particules de catalyseur qui sont en mouvement et/ou de prévoir un filtre à la sortie du réacteur.

Dans cette sixième forme de réalisation, on utilise de préférence des réacteurs de dimension identique. Ceci permet de permuter la fonction des réacteurs lorsque le catalyseur désactivé d'un réacteur est remplacé par du catalyseur frais ou régénéré sans perturber le fonctionnement de l'installation (fonctionnement dit "en carrousel").

Les formes de réalisation décrites ci-avant peuvent être combinées entre elles.

Une forme de réalisation qui convient bien est schématisée dans la figure 1. Dans cette forme, le réacteur 1 contient le catalyseur, de préférence en lit fluide. Le réacteur 1 est alimenté en oléfine par le conduit 3 et ensuite par le conduit 4, en composé peroxydé par le conduit 5 et ensuite par le conduit 4, et en solvant par le conduit 4 provenant d'une autre partie de l'installation qui est décrite plus loin. Dans le réacteur, l'oléfine réagit avec le composé peroxydé en présence du catalyseur pour former l'oxiranne. Le milieu sortant du réacteur 1 via le conduit 6 contient le solvant, l'oxiranne, le composé peroxydé non consommé, l'oléfine non convertie et éventuellement des sous-produits. Ce milieu passe à travers un filtre 7, et est envoyé via le conduit 8 dans le récipient 9 où il est soumis à une détente. Le milieu est ensuite transporté via le conduit 10 dans une colonne à distiller (A). En pied de la colonne à distiller (A), on recueille un milieu contenant du solvant, du composé peroxydé non consommé et

éventuellement des sous-produits. Ce milieu, dont une partie peut être recyclée dans le réacteur via les conduits 11 et 4, est purgé pour évacuer un effluent aqueux qui contient les impuretés. En tête de la colonne (A), on récupère un mélange d'oxiranne et d'oléfine non convertie. Ce mélange est envoyé via le conduit 12 dans un condenseur 13 qui sépare l'oxiranne de l'oléfine non convertie. L'oléfine non convertie est recyclée dans le réacteur 1 via les conduits 14, 3 et 4. Une purge 21 permet d'évacuer les impuretés gazeuses. Le mélange liquide appauvri en oléfine et recueilli du condenseur est envoyé via le conduit 15 dans une colonne à distiller (B). Le mélange de solvant et d'eau recueilli en pied de la colonne (B) est recyclé via le conduit 4 dans le réacteur 1. Le milieu recueilli en tête de la colonne (B), qui contient l'oxiranne et qui est purifié en solvant et eau, est envoyé via le conduit 16 dans une colonne à distiller (C). En tête de la colonne (C) on recueille l'oléfine non convertie que l'on recycle via les conduits 17, 14, 3 et 4 dans le réacteur 1. Le milieu recueilli en pied de la colonne (C), qui contient l'oxiranne et qui est purifié en solvant, eau et oléfine non convertie, est envoyé via le conduit 18 dans une colonne à distiller (D). En pied de la colonne (D), on recueille les impuretés lourdes que l'on recycle via le conduit 19 dans la colonne (B). En tête de la colonne (D) on recueille via le conduit 20 l'oxiranne purifié en solvant, eau, oléfine non convertie, impuretés légères et lourdes.

Une forme de réalisation particulièrement préférée est schématisée dans la figure 2. On y utilise trois réacteurs disposés en série. Dans cette forme, les réacteurs 1, 2 et 3 contiennent chacun une partie du catalyseur, de préférence en lit fluide 4, 5 et 6. Le réacteur 1 est alimenté en une première partie de l'oléfine par le conduit 7 et ensuite par le conduit 8, en composé peroxydé par le conduit 9 et ensuite par le conduit 8, et en solvant par le conduit 8 provenant d'une autre partie de l'installation qui est décrite plus loin. Dans le réacteur 1, la première partie de l'oléfine réagit avec le composé peroxydé en présence du catalyseur pour former une première partie de l'oxiranne. Le milieu sortant du réacteur 1 via le conduit 10 contient le solvant, la première partie de l'oxiranne, le composé peroxydé non consommé, l'oléfine non convertie et éventuellement des sous-produits. Ce milieu passe à travers un filtre 11, et est envoyé via le conduit 12 dans le récipient 13 où il est soumis à une détente. Le milieu est ensuite transporté via le conduit 14 dans une colonne à distiller (A). En pied de la colonne à distiller (A), on recueille un milieu contenant du solvant, du composé peroxydé non consommé et éventuellement une partie de l'oléfine non convertie.

Ce milieu est transporté via le conduit 15 dans le deuxième réacteur 2. Le réacteur 2 est alimenté en une deuxième partie de l'oléfine via le conduit 16. Dans le réacteur 2, la deuxième partie de l'oléfine réagit avec le composé peroxydé non consommé provenant du premier réacteur en présence du catalyseur 5 pour former une deuxième partie de l'oxiranne. Le milieu sortant du réacteur 2 via le conduit 17 contient alors du solvant, la deuxième partie de l'oxiranne, de l'oléfine non convertie et du composé peroxydé non consommé dans le réacteur 2. Ce milieu passe à travers un filtre 18, et est envoyé via le conduit 19 dans le récipient 20 où il est soumis à une détente. Le milieu est ensuite transporté via le conduit 21 dans une colonne à distiller (A'). En tête de chaque colonne (A) et (A'), on récupère deux mélanges d'oxiranne et d'oléfine non convertie. Ces mélanges sont envoyés respectivement via les conduits 22 et 23 dans des condenseurs 24 et 25 qui séparent l'oxiranne de l'oléfine non convertie. L'oléfine non convertie est recyclée dans le réacteur 1 via les conduits 26, 7 et 8 pour celle provenant de la colonne (A) et via les conduits 27, 26, 7 et 8 pour celle provenant de la colonne (A'). Une purge 43 permet d'évacuer les impuretés gazeuses. Les mélanges liquides appauvris en oléfine et recueillis des condenseurs sont envoyés via les conduits 28 et 29 dans une colonne à distiller (B). Le mélange de solvant et d'eau recueilli en pied de la colonne (B) est recyclé via les conduits 30, 7 et 8 dans le réacteur 1. Le milieu recueilli en tête de la colonne (B), qui contient l'oxiranne et qui est purifié en solvant et eau, est envoyé via le conduit 31 dans une colonne à distiller (C). En tête de la colonne (C) on recueille l'oléfine non convertie que l'on recycle via les conduits 32, 26, 7 et 8 dans le réacteur 1. Le milieu recueilli en pied de la colonne (C), qui contient l'oxiranne et qui est purifié en solvant, eau et oléfine non convertie, est envoyé via le conduit 33 dans une colonne à distiller (D). En pied de la colonne (D), on recueille les impuretés lourdes que l'on recycle via le conduit 34 dans la colonne (B). En tête de la colonne (D) on recueille via le conduit 44 l'oxiranne purifié en solvant, eau, oléfine non convertie, impuretés légères et lourdes. En pied de la colonne (A'), on recueille un milieu contenant du solvant, du composé peroxydé non consommé dans le réacteur 2 et éventuellement une partie de l'oléfine non convertie. Ce milieu est transporté via le conduit 35 dans le troisième réacteur 3. Le réacteur 3 est alimenté en une troisième partie de l'oléfine via le conduit 36. Dans le réacteur 3, la troisième partie de l'oléfine réagit avec le composé peroxydé non consommé provenant du deuxième réacteur en présence du catalyseur 6 pour former une troisième partie de l'oxiranne. Les conditions dans

le réacteur 3 sont telles que la totalité du composé peroxydé non encore consommé dans le deuxième réacteur soit consommée dans le réacteur 3. Le milieu sortant du réacteur 3 via le conduit 37 contient alors du solvant, la troisième partie de l'oxiranne, de l'oléfine non convertie et éventuellement des sous-produits. Ce milieu passe à travers un filtre 38, et est envoyé via le conduit 39 dans une colonne à distiller (A"). En pied de la colonne (A") on recueille via le conduit 40 un effluent aqueux. Le milieu recueilli en tête de la colonne (A") est envoyée via le conduit 41 dans un condenseur 42 et est ensuite recyclé via le conduit 8 dans le premier réacteur 1.

Le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention contient généralement une zéolite comme élément actif, et de manière préférée, une zéolite au titane. Par zéolite au titane, on entend désigner un solide contenant de la silice qui présente une structure cristalline microporeuse de type zéolite et dans laquelle plusieurs atomes de silicium sont remplacés par des atomes de titane. La zéolite au titane présente avantageusement une structure cristalline de type ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, MCM-41, ZSM-48. Elle peut aussi présenter une structure cristalline de type zéolite bêta, de préférence exempte d'aluminium. Les zéolites présentant une bande d'absorption infrarouge à environ 950-960  $\text{cm}^{-1}$  conviennent bien. Les zéolites au titane de type silicalite sont préférées. Celles répondant à la formule  $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$  dans laquelle  $x$  est de 0,0001 à 0,5 de préférence de 0,001 à 0,05, sont performantes. Des matériaux de ce type, connus sous le nom de TS-1, présentent une structure zéolitique cristalline microporeuse analogue à celle de la zéolite ZSM-5.

Le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention se présente avantageusement sous la forme de particules obtenues par extrusion comme décrit dans la demande de brevet WO 99/28029 de la demanderesse, ou par un procédé en spray comme décrit dans la demande de brevet WO 99/24164 de la demanderesse. Le contenu de ces deux demandes de brevet est incorporé par référence dans celle-ci.

Le solvant mis en œuvre dans le procédé selon l'invention peut être choisi parmi les alcools aliphatiques saturés, linéaires ou branchés. Le solvant alcoolique contient généralement jusqu'à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone. On peut citer à titre d'exemples le méthanol et l'éthanol. Le méthanol est préféré.

La quantité de solvant mise en œuvre dans le premier réacteur est généralement d'au moins 25 % en poids du milieu réactionnel liquide présent

dans le premier réacteur, en particulier d'au moins 40 % en poids, par exemple d'au moins 50 % en poids. Cette quantité ne dépasse habituellement pas 99 % en poids, en particulier pas 95 % en poids.

5 Le rapport molaire entre les quantités d'oléfine et de composé peroxydé engagées dans le procédé selon l'invention est généralement d'au moins 0,1, en particulier d'au moins 0,2, et de préférence d'au moins 0,5. Ce rapport molaire est le plus souvent d'au plus 100, en particulier d'au plus 50 et de préférence d'au plus 25.

10 Dans le procédé selon l'invention, le composé peroxydé est généralement mis en œuvre dans le premier réacteur en une quantité d'au moins 0,005 mole par heure et par gramme de catalyseur présent dans le premier réacteur, en particulier, d'au moins 0,01 mole. La quantité de composé peroxydé est habituellement inférieure ou égale à 25 moles et, en particulier, inférieure ou égale à 10 moles. Une préférence est montrée pour une quantité de composé  
15 peroxydé supérieure ou égale à 0,03 mole et inférieure ou égale à 2,5 mole.

Dans le procédé selon l'invention le composé peroxydé est avantageusement mis en œuvre sous forme d'une solution aqueuse. En général, la solution aqueuse contient au moins 2 % en poids de composé peroxydé, en particulier au moins 5 % en poids. Elle contient le plus souvent au maximum 90 % en poids  
20 de composé peroxydé, en particulier 70 % en poids. Une concentration de 30 à 40 % en poids, par exemple d'environ 36 % en poids, convient particulièrement bien.

La température de la réaction entre l'oléfine et le composé peroxydé peut varier de 10 à 125 °C. Dans une variante avantageuse telle que décrite dans la  
25 demande de brevet EP99/08703 de la demanderesse, elle est supérieure à 35 °C pour remédier à la désactivation progressive du catalyseur. La température peut être supérieure ou égale à 40 °C et de préférence supérieure ou égale à 45 °C. Une température supérieure ou égale à 50 °C est tout particulièrement préférée. La température de réaction est de préférence inférieure à 100 °C.

30 Dans le procédé selon l'invention, la réaction entre l'oléfine et le composé peroxydé peut avoir lieu à pression atmosphérique. Elle peut également se dérouler sous pression. Généralement, cette pression n'excède pas 40 bar. Une pression de 20 bar convient bien en pratique.

35 Les composés peroxydés qui peuvent être utilisés dans le procédé selon l'invention sont les composés peroxydés contenant une ou plusieurs fonctions peroxyde (-OOH) qui peuvent libérer de l'oxygène actif et capables d'effectuer

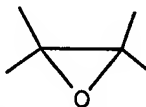
une époxydation. Le peroxyde d'hydrogène et les composés peroxydés qui peuvent produire du peroxyde d'hydrogène dans les conditions de la réaction d'époxydation conviennent bien. Le peroxyde d'hydrogène est préféré.

Lorsqu'on utilise du peroxyde d'hydrogène, il peut être intéressant de  
5 mettre en œuvre dans le procédé selon l'invention une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à l'état brut, c'est-à-dire non épurée. Par exemple, on peut mettre en œuvre une solution obtenue par simple extraction avec de l'eau substantiellement pure du mélange issu de l'oxydation d'au moins une alkylanthrahydroquinone (procédé appelé "procédé AO auto-oxydation") sans  
10 traitement ultérieur de lavage et/ou de purification. Ces solutions brutes de peroxyde d'hydrogène contiennent généralement de 0,001 à 10 g/l d'impuretés organiques exprimées en COT (Carbone Organique Total). Elles contiennent habituellement des cations métalliques (tels que des métaux alcalins ou alcalino-terreux, comme le sodium) et des anions (tels que les phosphates, nitrates) en des  
15 teneurs de 0,01 à 10 g/l.

Dans une autre variante du procédé, on peut mettre en œuvre une solution de peroxyde d'hydrogène produite par synthèse directe à partir d'oxygène et d'hydrogène en présence de méthanol.

Lorsqu'on utilise du peroxyde d'hydrogène, une faible décomposition de  
20 celui-ci en eau et en oxygène peut être rencontrée au cours du procédé. Cet oxygène se retrouve dans l'oléfine non convertie. Afin d'éviter tout risque d'explosion, il est recommandé de traiter la navette gazeuse contenant l'oléfine non convertie et l'oxygène pour éliminer l'oxygène. Ce traitement peut être réalisé par exemple par l'utilisation d'une pervaporation au moyen de membranes  
25 ou encore par un traitement chimique par exemple au moyen de sulfite.

L'oxiranne qui peut être préparé par le procédé selon l'invention est un composé organique comprenant un groupement répondant à la formule générale :



30

L'oxiranne contient généralement de 2 à 10 atomes de carbone, de préférence de 3 à 6 atomes de carbone. Les oxirannes qui peuvent être préparés de manière avantageuse par le procédé selon l'invention sont le 1,2-époxypropane et le 1,2-époxy-3-chloropropane. L'oxiranne préféré est le  
35 1,2-époxypropane.

Les oléfines qui conviennent bien dans le procédé selon l'invention contiennent généralement de 2 à 10 atomes de carbone et de manière préférée, 3 à 6 atomes de carbone. Le propylène, le butylène et le chlorure d'allyle conviennent bien. Le propylène et le chlorure d'allyle sont préférés et tout  
5 particulièrement le propylène.

Dans le procédé selon l'invention il peut s'avérer intéressant de contrôler le pH de la phase liquide. Par exemple, il peut être intéressant de maintenir le pH de la phase liquide lors de la réaction entre l'oléfine et le composé peroxydé à une valeur de 4,8 à 6,5, par exemple par addition d'une base (hydroxyde de sodium) au milieu d'époxydation, comme recommandé dans la demande de  
10 brevet WO 99/48882 de la demanderesse (dont le contenu est incorporé par référence dans la présente demande de brevet). Cette base peut être introduite dans un seul réacteur (par exemple, le premier réacteur) ou dans plusieurs réacteurs. Elle est de préférence introduite dans chaque réacteur.

La réaction entre l'oléfine et le composé peroxydé peut s'effectuer en présence d'un sel tel que le chlorure de sodium, comme décrit dans la demande de brevet WO EP99/08703 de la demanderesse (dont le contenu est incorporé par référence dans la présente demande de brevet). Ce sel peut être introduit dans un seul réacteur (par exemple, le premier réacteur) ou dans plusieurs réacteurs. Il est  
15 de préférence introduit dans chaque réacteur.

Il peut être avantageux d'introduire l'oléfine à l'état dilué dans un ou plusieurs alcanes. Par exemple, on peut introduire dans les réacteurs d'époxydation un fluide contenant l'oléfine et également au moins 10 % (en particulier 20%, par exemple au moins 30 %) en volume d'un ou plusieurs  
20 alcanes. Par exemple, dans le cas du propylène, celui-ci peut être mélangé avec au moins 10 % en volume de propane lorsqu'on introduit dans le réacteur le propylène non converti recyclé. Il peut également s'agir d'une source de propylène incomplètement épurée en propane.

Le procédé selon l'invention donne les meilleurs résultats lorsque  
30 l'oxiranne est l'oxyde de propylène, l'oléfine est le propylène, le composé peroxydé est le peroxyde d'hydrogène, le solvant est le méthanol et le catalyseur contient du TS-1.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

35 Les exemples 1 et 2 ont été calculés au moyen du logiciel ASPEN PLUS® de la société ASPEN TECHNOLOGY INC. à l'aide des paramètres cinétiques de



la réaction déterminés sur base des essais expérimentaux décrits et des équilibres liquide-vapeur disponibles dans la littérature.

### Exemple 1

5 Dans cet exemple, la synthèse de l'oxyde de propylène est effectuée dans 2 réacteurs en série avec séparation intermédiaire de l'oxyde de propylène formé au premier réacteur dans une première colonne de rectification. Le mélange soutiré en tête de cette première colonne de rectification, après séparation de la majeure partie du propylène non-converti, est mélangé avec l'effluent du second

10 réacteur et alimenté à une seconde colonne de rectification qui sépare en tête l'oxyde de propylène formé et le solde du propylène et en pied le méthanol, l'eau, le peroxyde d'hydrogène non-converti et les sous-produits ; le pied de cette seconde colonne est envoyé dans une troisième colonne de rectification pour séparer en tête le méthanol et en pied un effluent aqueux.

15 326.5 kmol/h de peroxyde d'hydrogène accompagné de 1100 kmol/h d'eau sont mélangés à 1500 kmol/h de méthanol, à 600 kmol/h de propylène et à la fraction recyclée du pied de la colonne de rectification du milieu réactionnel quittant le premier étage de réaction sous une pression suffisante pour solubiliser tout le propylène à la température de réaction. Le mélange réactionnel est

20 introduit en continu à 70°C dans un réacteur méthodique contenant 600 kg de catalyseur. Le réacteur est maintenu à 70 °C par un système de réfrigération adéquat.

L'effluent du réacteur est dirigé vers une première colonne de rectification contenant 60 plateaux théoriques (y compris condenseur et bouilleur) ;

25 l'alimentation est effectuée au niveau du 7<sup>ème</sup> plateau théorique (compté à partir du condenseur) ; la colonne est opérée à 1.1 bar absolu (pression de tête de colonne) ; la température de tête de colonne est maintenue à 40°C (distillat partiellement vaporisé) ; le taux de reflux molaire est fixé à 2 ; le débit total de distillat est ajusté de façon à récupérer dans le distillat 98% de l'oxyde de

30 propylène présent dans l'alimentation.

Le mélange soutiré en pied de cette première colonne, appauvri en oxyde de propylène, est divisé en deux fractions, la première qui contient 90% volume du mélange est recyclée à l'alimentation du premier réacteur ; la seconde qui contient le solde du mélange obtenu en pied de la colonne de rectification est

35 mélangée à 100 kmol/h de propylène à une pression suffisante pour solubiliser l'entière du propylène à la température de réaction et introduit en continu à

70 °C dans un second réacteur méthodique contenant 820 kg de catalyseur et maintenu à 70°C par un système de réfrigération adéquat.

Le flux vapeur produit en tête de la première colonne de rectification est envoyé dans un condenseur maintenu à -20°C ; le liquide condensé est séparé de la vapeur, mélangé au distillat liquide produit en tête de la première colonne de rectification et dirigé vers une seconde colonne de rectification contenant 48 plateaux théoriques (y compris condenseur et bouilleur) ce mélange étant alimenté au niveau du 8<sup>ème</sup> plateau théorique (compté à partir du condenseur) ; l'effluent du second est également dirigé vers cette seconde colonne de rectification ; il est alimenté au niveau du 20<sup>ème</sup> plateau théorique (compté à partir du condenseur) ; la colonne est opérée à 2.2 bar absolu (pression de tête de colonne) ; le taux de reflux molaire est fixé à 2 ; la température de tête est ajustée de façon à condenser totalement les vapeurs de tête de colonne ; le débit de distillat est ajusté de façon à assurer une teneur de 1 g/kg en oxyde de propylène en pied de colonne.

Le mélange produit en pied de la seconde colonne de rectification est dirigé vers une troisième colonne de rectification contenant 30 plateaux théoriques (y compris condenseur et bouilleur) ; l'alimentation est effectuée au niveau du 15<sup>ème</sup> plateau théorique (compté à partir du condenseur) ; la colonne est opérée à 1. bar absolu (pression de tête de colonne) la température de tête est ajustée de façon à condenser totalement les vapeurs de tête de colonne ; le taux de reflux massique est fixé à 0.7 ; le débit de distillat est ajusté de façon à assurer une teneur de 1 g/kg en méthanol en pied de colonne. Le distillat produit en tête de la troisième colonne de rectification comprend la majeure partie du méthanol présent dans l'alimentation du premier réacteur ; il est recyclé tel quel à l'alimentation du premier réacteur.

L'effluent produit en pied de la troisième colonne de rectification contient 0.04 kmol/h de peroxyde d'hydrogène non converti, 0.8 kmol/h de méthanol et 13.8 kmol/h de sous-produits (methoxypropanol et propanediol principalement) ; le rendement en C3 atteint 95.7 % pour un taux de conversion du peroxyde d'hydrogène de 99.99%. La consommation d'énergie au bouilleur de la seconde colonne de rectification s'élève à 14000 kW et celle au bouilleur de la troisième colonne à 25300 kW soit une consommation totale pour les 2 colonnes de 39300 kW.

## Exemple 2

Dans cet exemple, la synthèse de l'oxyde de propylène est effectuée dans 2 réacteurs en série avec séparation intermédiaire de l'oxyde de propylène formé au premier réacteur dans une première colonne de rectification. Le mélange soutiré en tête de cette première colonne de rectification, après séparation de majeure partie du propylène non-converti, est alimenté à une seconde colonne de rectification qui sépare en tête l'oxyde de propylène formé et le solde du propylène et en pied le méthanol, l'eau, le peroxyde d'hydrogène et les sous-produits entraînés dans le distillat de la première colonne de rectification ; le pied de cette colonne est recyclé directement au premier réacteur ; l'effluent du second réacteur est envoyé dans une troisième colonne de rectification pour séparer en tête le méthanol et l'oxyde de propylène contenu dans l'alimentation de la colonne et en pied un effluent aqueux ; le mélange produit en tête de la troisième colonne de rectification est recyclé au premier réacteur sans purification supplémentaire.

326.5 kmol/h de peroxyde d'hydrogène accompagné de 1100 kmol/h d'eau sont mélangés à 1500 kmol/h de méthanol, à 600 kmol/h de propylène et à la fraction recyclée du pied de la colonne de rectification du milieu réactionnel quittant le premier étage de réaction sous une pression suffisante pour solubiliser tout le propylène à la température de réaction. Le mélange réactionnel est introduit en continu à 70°C dans un réacteur méthodique contenant 600 kg de catalyseur. Le réacteur est maintenu à 70 °C par un système de réfrigération adéquat.

L'effluent du réacteur est dirigé vers une première colonne de rectification contenant 60 plateaux théoriques (y compris condenseur et bouilleur) ; l'alimentation est effectuée au niveau du 7<sup>ème</sup> plateau théorique (compté à partir du condenseur) ; la colonne est opérée à 1.1 bar absolu (pression de tête de colonne) ; la température de tête de colonne est maintenue à 40°C (distillat partiellement vaporisé) ; le taux de reflux molaire est fixé à 2 ; le débit total de distillat est ajusté de façon à récupérer dans le distillat 98% de l'oxyde de propylène présent dans l'alimentation.

Le mélange soutiré en pied de cette première colonne, appauvri en oxyde de propylène, est divisé en deux fractions, la première qui contient 90% volume du mélange est recyclée à l'alimentation du premier réacteur ; la seconde qui contient le solde du mélange obtenu en pied de la colonne de rectification est mélangée à 100 kmol/h de propylène à une pression suffisante pour solubiliser l'entièreté du propylène à la température de réaction et introduit en continu à

70°C dans un second réacteur méthodique contenant 820 kg de catalyseur et maintenu à 70°C par un système de réfrigération adéquat.

Le flux vapeur produit en tête de la première colonne de rectification est envoyé dans un condenseur maintenu à -20°C ; le liquide condensé est séparé de la vapeur, mélangé au distillat liquide produit en tête de la première colonne de rectification et dirigé vers une seconde colonne de rectification contenant 48 plateaux théoriques (y compris condenseur et bouilleur) ce mélange étant alimenté au niveau du 8<sup>ème</sup> plateau théorique (compté à partir du condenseur) ; la colonne est opérée à 2.2 bar absolu (pression de tête de colonne) ; le taux de reflux molaire est fixé à 2 ; la température de tête est ajustée de façon à condenser totalement les vapeurs de tête de colonne ; le débit de distillat est ajusté de façon à assurer une teneur de 1 g/kg en oxyde de propylène en pied de colonne.

L'effluent du second réacteur est dirigé vers une troisième colonne de rectification contenant 30 plateaux théoriques (y compris condenseur et bouilleur) ; l'alimentation est effectuée au niveau des 15 plateaux théoriques (compté à partir du condenseur) ; la colonne est opérée à 1. bar absolu (pression de tête de colonne) la température de tête est ajustée de façon à condenser totalement les vapeurs de tête de colonne ; le taux de reflux massique est fixé à 0.7 ; le débit de distillat est ajusté de façon à assurer une teneur de 1 g/kg en méthanol en pied de colonne. Le distillat produit en tête de la troisième colonne de rectification comprend la majeure partie du méthanol et de l'oxyde de propylène présent dans l'alimentation du premier réacteur ; il est recyclé tel quel à l'alimentation du premier réacteur.

L'effluent produit en pied de la troisième colonne de rectification contient 0.02 kmol/h de peroxyde d'hydrogène non converti, 0.8 kmol/h de méthanol et 16.0 kmol/h de sous-produits (methoxypropanol et propanediol principalement) ; le rendement en C3 atteint 95.1% pour un taux de conversion du peroxyde d'hydrogène de 99.99%. La consommation d'énergie au bouilleur de la seconde colonne de rectification s'élève à 11100 kW et celle au bouilleur de la troisième colonne à 15700 kW soit une consommation totale pour les 2 colonnes de 26800 kW.

## REVENDICATIONS

- 1 - Procédé continu de fabrication d'oxiranne par réaction d'une oléfine avec un composé peroxydé en présence d'un catalyseur, d'un solvant et de l'eau dans une installation comprenant au moins un réacteur contenant le catalyseur et
- 5 au moins deux colonnes à distiller, selon lequel :
- on introduit dans le réacteur l'oléfine, le solvant, le composé peroxydé et l'eau,
  - on y effectue une époxydation de l'oléfine pour former l'oxiranne,
  - on soutire du réacteur un milieu comprenant l'oxiranne formé, l'oléfine

10 non convertie, le solvant, le composé peroxydé non consommé, l'eau et éventuellement des sous-produits,

  - on introduit le milieu dans une colonne à distiller (A),
  - on recueille en tête de la colonne (A) un mélange contenant la majeure partie de l'oxiranne formé et de l'oléfine non convertie, du solvant, de

15 l'eau, et éventuellement des sous-produits,

  - on introduit le mélange dans un condenseur pour éliminer une partie de l'oléfine non convertie,
  - on recueille le mélange appauvri en oléfine non convertie sous forme liquide,
  - on introduit le mélange liquide dans une deuxième colonne à distiller (B),

20 - on recueille en pied de la colonne (B) un mélange de solvant et d'eau que l'on recycle dans le réacteur, et  - on recueille en tête de la colonne (B) un milieu à base d'oxiranne.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, selon lequel on introduit le milieu
- 25 recueilli en tête de la colonne (B) dans une troisième colonne à distiller (C), on recueille en tête de la colonne (C) de l'oléfine non convertie que l'on recycle dans le réacteur.
- 3 - Procédé selon la revendication 2, selon lequel on introduit le milieu
- 30 recueilli en pied de la colonne (C) dans une quatrième colonne à distiller (D), on recueille en tête de la colonne (D) l'oxiranne formé et en pied de la colonne (D) un milieu contenant des sous-produits que l'on recycle dans la colonne (B).

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, selon lequel le réacteur est constitué de deux réacteurs disposés en parallèle, les deux réacteurs pouvant opérer simultanément ou alternativement.

5 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, selon lequel le milieu soutiré du réacteur est d'abord soumis à une détente avant de l'introduire dans la colonne (A).

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le catalyseur est présent dans le réacteur sous forme de particules dont une partie au moins se trouve à l'état fluidisé.

10 7 - Procédé selon la revendication 6, dans lequel le milieu sortant du réacteur passe à travers un filtre avant d'être introduit dans la colonne (A) ou, le cas échéant, avant d'être soumis à la détente.

15 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, selon lequel l'installation comporte au moins deux réacteurs disposés en série, dont chacun contient une partie du catalyseur, et au moins trois colonnes à distiller, et selon lequel :

- on introduit dans un premier réacteur une première partie de l'oléfine, le solvant et le composé peroxydé,
- on y effectue une époxydation de la première partie de l'oléfine pour  
20 former une première partie de l'oxiranne,
- on soutire de ce premier réacteur un milieu comprenant la première partie d'oxiranne formé, le solvant, l'oléfine non convertie, le composé peroxydé non consommé et éventuellement des sous-produits,
- on introduit le milieu dans une première colonne à distiller (A),  
25 - on recueille en tête de la colonne (A) un premier mélange contenant la majeure partie de l'oxiranne formé et de l'oléfine non convertie, du solvant, de l'eau et éventuellement des sous-produits,
- on recueille en pied de la colonne (A) un premier milieu appauvri en oxiranne contenant du solvant, de l'oléfine non convertie, du composé peroxydé non consommé et éventuellement des sous-produits,  
30 - on introduit dans un deuxième réacteur le premier milieu appauvri en oxiranne, une deuxième partie de l'oléfine et éventuellement une deuxième partie du composé peroxydé,

- 22 -

- on y effectue une époxydation de la deuxième partie de l'oléfine pour former une deuxième partie de l'oxiranne,
- on soutire de ce deuxième réacteur un milieu comprenant la deuxième partie d'oxiranne formé, du solvant, de l'oléfine non convertie, du composé peroxydé non consommé et éventuellement des sous-produits,
- 5 - on introduit le milieu dans une autre colonne à distiller (A'),
- on recueille en tête de la colonne (A') un deuxième mélange contenant la majeure partie de l'oxiranne formé et de l'oléfine non convertie, du solvant, de l'eau et éventuellement des sous-produits,
- 10 - on recueille en pied de la colonne (A') un deuxième milieu appauvri en oxiranne contenant du solvant, de l'oléfine non convertie, du composé peroxydé non consommé et éventuellement des sous-produits,
- on introduit chacun des premier et deuxième mélanges contenant la majeure partie de l'oxiranne formé et l'oléfine non convertie dans un
- 15 condenseur pour séparer une partie de l'oléfine non convertie,
- on soutire de chaque condenseur un mélange appauvri en oléfine non convertie sous forme liquide,
- on introduit le mélange liquide dans une deuxième colonne à distiller (B),
- on recueille en pied de la colonne (B) un mélange de solvant et d'eau que
- 20 l'on recycle dans le premier réacteur, et
- on recueille en tête de la colonne (B) un milieu à base d'oxiranne.

9 - Procédé selon la revendication 8, dans lequel l'entièrete du composé peroxydé est introduite dans le premier réacteur.

10 - Procédé selon la revendication 8 ou 9, selon lequel :

- 25 - on introduit, dans un troisième réacteur, une troisième partie de l'oléfine, le deuxième milieu recueilli en pied de la colonne (A'), et éventuellement une troisième partie du composé peroxydé,
- on y effectue une époxydation de la troisième partie d'oléfine pour former une troisième partie de l'oxiranne,
- 30 - on soutire de ce troisième réacteur un milieu comprenant la troisième partie d'oxiranne, le solvant, l'oléfine non convertie, éventuellement le composé peroxydé non consommé et éventuellement des sous-produits,
- on introduit ce milieu dans encore une autre colonne à distiller (A''),
- on recueille en tête de la colonne (A'') un milieu que l'on recycle, après
- 35 condensation, dans le premier réacteur,

- 23 -

- on recueille en pied de la colonne (A'') un effluent aqueux.

11 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel l'oxiranne est l'oxyde de propylène, l'oléfine est le propylène, le composé peroxydé est le peroxyde d'hydrogène, le solvant est le méthanol et le catalyseur  
5 contient du TS-1.



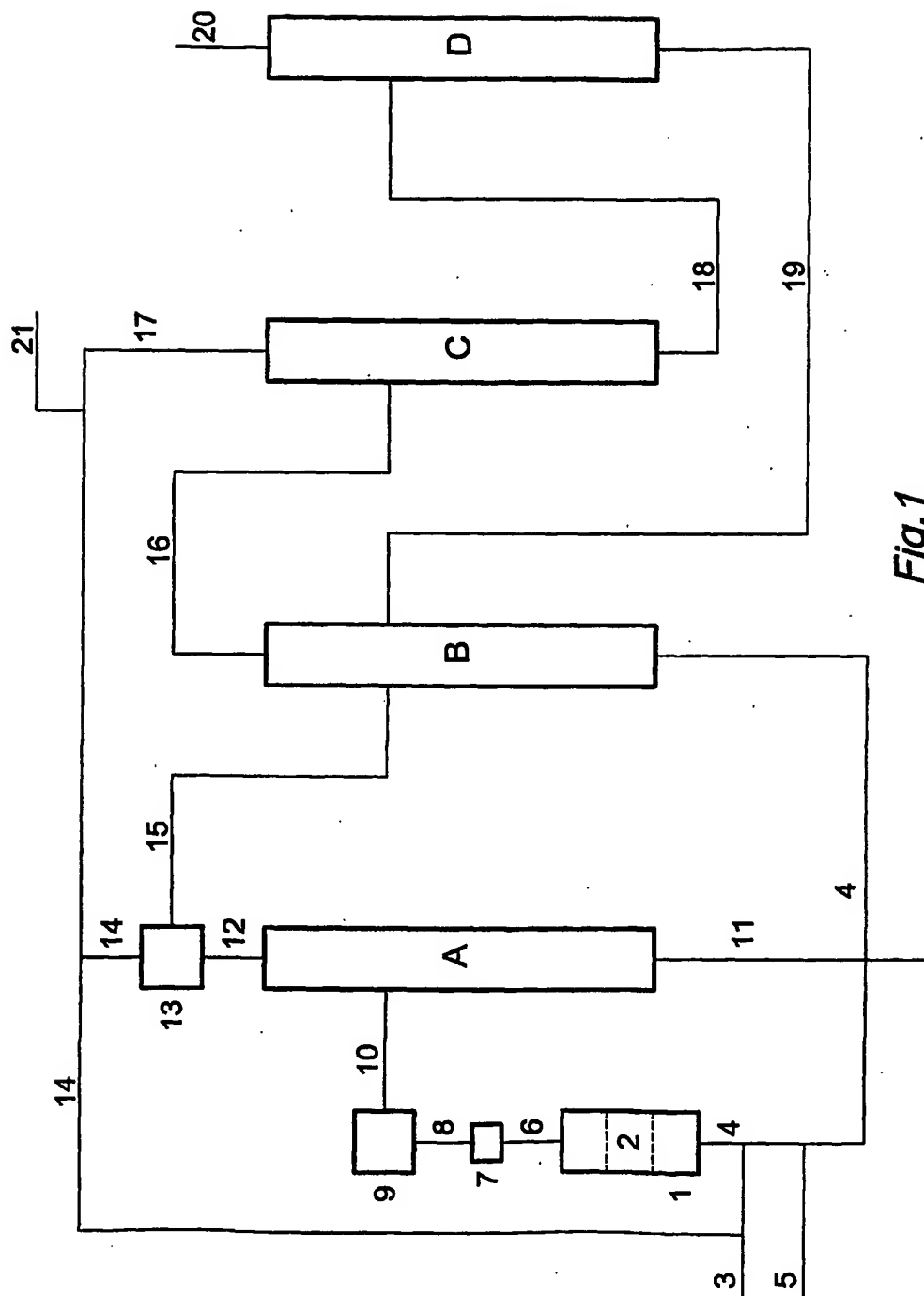


Fig.1

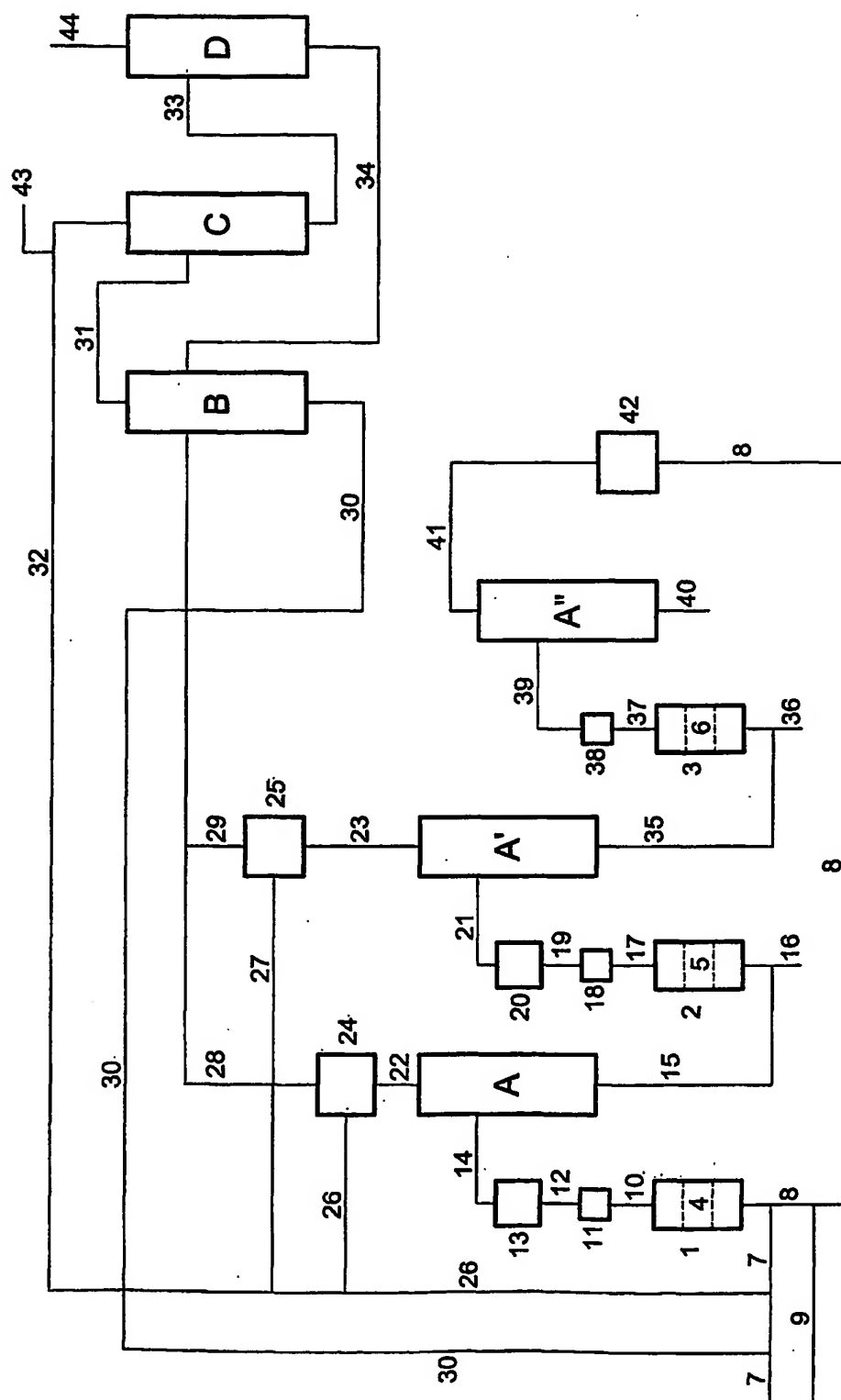


Fig.2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
EP 01/07269

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D301/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC.

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 32472 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY) 1 July 1999 (1999-07-01) cited in the application the whole document	1-11
A	WO 99 48883 A (SOLVAY S.A.) 30 September 1999 (1999-09-30) the whole document	1-11
A	US 3 632 482 A (SADOK E. HOORY) 4 January 1972 (1972-01-04) the whole document	1-11
A	US 5 274 138 A (KENNETH P. KEATING) 28 December 1993 (1993-12-28) the whole document	1-11
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 November 2001

Date of mailing of the international search report

08/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Beslier, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/07269

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 070 253 A (WILLI HOFEN) 24 January 1978 (1978-01-24) the whole document ---	1-11
A	US 5 354 430 A (WILLIAM K. CULBRETH, III) 11 October 1994 (1994-10-11) the whole document -----	1-11

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

.../EP 01/07269

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9932472	A	01-07-1999	US 5849937 A	15-12-1998
			AU 1026099 A	12-07-1999
			BR 9813834 A	21-11-2000
			CN 1282328 T	31-01-2001
			WO 9932472 A1	01-07-1999
			EP 1047681 A1	02-11-2000
WO 9948883	A	30-09-1999	BE 1011852 A3	01-02-2000
			AU 3520899 A	18-10-1999
			BR 9909050 A	05-12-2000
			CN 1294585 T	09-05-2001
			WO 9948883 A1	30-09-1999
			EP 1066275 A1	10-01-2001
			HU 0101893 A2	28-09-2001
			NO 20004738 A	12-10-2000
			PL 343066 A1	30-07-2001
US 3632482	A	04-01-1972	NL 7007779 A	11-03-1971
US 5274138	A	28-12-1993	CA 2101006 A1	22-07-1994
			DE 69400645 D1	14-11-1996
			DE 69400645 T2	13-02-1997
			EP 0608093 A1	27-07-1994
			JP 6247952 A	06-09-1994
US 4070253	A	24-01-1978	DE 2519292 A1	11-11-1976
			BE 841202 A1	28-10-1976
			FR 2309550 A1	26-11-1976
			GB 1488639 A	12-10-1977
			IT 1059411 B	31-05-1982
			JP 1259403 C	12-04-1985
			JP 51133211 A	18-11-1976
			JP 59038233 B	14-09-1984
US 5354430	A	11-10-1994	CA 2134319 A1	27-04-1995
			DE 69401115 D1	23-01-1997
			DE 69401115 T2	03-04-1997
			EP 0649844 A1	26-04-1995
			JP 7309853 A	28-11-1995

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

ide Internationale No  
PCT/EP 01/07269

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C07D301/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C07D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 99 32472 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY) 1 juillet 1999 (1999-07-01) cité dans la demande le document en entier	1-11
A	WO 99 48883 A (SOLVAY S.A.) 30 septembre 1999 (1999-09-30) le document en entier	1-11
A	US 3 632 482 A (SADOK E. HOORY) 4 janvier 1972 (1972-01-04) le document en entier	1-11
A	US 5 274 138 A (KENNETH P. KEATING) 28 décembre 1993 (1993-12-28) le document en entier	1-11
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 novembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/11/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Beslier, L

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

de Internationale No  
100/EP 01/07269

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 070 253 A (WILLI HOFEN) 24 janvier 1978 (1978-01-24) le document en entier -----	1-11
A	US 5 354 430 A (WILLIAM K. CULBRETH, III) 11 octobre 1994 (1994-10-11) le document en entier -----	1-11

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

ide Internationale No  
rci/EP 01/07269

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9932472 A	01-07-1999	US 5849937 A	15-12-1998
		AU 1026099 A	12-07-1999
		BR 9813834 A	21-11-2000
		CN 1282328 T	31-01-2001
		WO 9932472 A1	01-07-1999
		EP 1047681 A1	02-11-2000
WO 9948883 A	30-09-1999	BE 1011852 A3	01-02-2000
		AU 3520899 A	18-10-1999
		BR 9909050 A	05-12-2000
		CN 1294585 T	09-05-2001
		WO 9948883 A1	30-09-1999
		EP 1066275 A1	10-01-2001
		HU 0101893 A2	28-09-2001
		NO 20004738 A	12-10-2000
US 3632482 A	04-01-1972	PL 343066 A1	30-07-2001
		NL 7007779 A	11-03-1971
US 5274138 A	28-12-1993	CA 2101006 A1	22-07-1994
		DE 69400645 D1	14-11-1996
		DE 69400645 T2	13-02-1997
		EP 0608093 A1	27-07-1994
		JP 6247952 A	06-09-1994
US 4070253 A	24-01-1978	DE 2519292 A1	11-11-1976
		BE 841202 A1	28-10-1976
		FR 2309550 A1	26-11-1976
		GB 1488639 A	12-10-1977
		IT 1059411 B	31-05-1982
		JP 1259403 C	12-04-1985
		JP 51133211 A	18-11-1976
		JP 59038233 B	14-09-1984
US 5354430 A	11-10-1994	CA 2134319 A1	27-04-1995
		DE 69401115 D1	23-01-1997
		DE 69401115 T2	03-04-1997
		EP 0649844 A1	26-04-1995
		JP 7309853 A	28-11-1995



22-2-19

French/Translation

# **PCT** WORLD ORGANIZATION FOR INTELLECTUAL PROPERTY

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED ACCORDING TO THE TREATY ON  
INTERNATIONAL COOPERATION IN THE FIELD OF PATENTS (PCT)

(51) International Patent classification: C07D 301/12

(11) International publication No. WO 02/00634 A1

(43) Int. Publication date: 3 January 2002

(21) Int. file No. PCT/EP01/07269

(22) Int. Application date: 26 June 2001

(30) Priority data: 0008353 28 June 2000 FR

(71) Applicant (for all consenting states except US) Solvay S.A.

(72) Inventor, and (75) Inventor/applicant (only for US) Dominique Balthasart

(74) Representative: Anne Vade Gucht, Solvay S.A., Brussels

(81) Designated states (national): AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH  
CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP  
KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MC MG MK MN MW MX MZ NO NZ PL PT  
RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW

Designated states (regional): ARIPO patent (GH GM KE LS MW MZ SD SL SZ TZ UG  
ZW) Eurasian patent (AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM) European patent (AT BE CH CY  
DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR) OAPI (BF BJ CF CG CI CM GA GN  
GW ML MR NE SN TD TG)

Declarations under rule 4.17: *relative to the right of the applicant to obtain a patent (Rule 4.17) for the following designations:* AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA  
CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS  
JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MC MG MK MN MW MX MZ NO NZ PL  
PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW, ARIPO  
patent (GH GM KE LS MW MZ SD SL SZ TZ UG ZW) Eurasian patent (AM AZ BY KG KZ  
MD RU TJ TM) European patent (AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL  
PT SE TR) OAPI patent (BF BJ CF CG CI CM GA GN GW ML MR NE SN TD TG)

*Published with international search report*

*Will be republished if amendments are received before the expiration of the deadline for  
modification of claims.*

(54) Title: **METHOD FOR CONTINUOUS OXIRANE PRODUCTION**

(57) **Abstract:** The invention concerns a method for continuous production of oxirane

by reacting an olefin with a peroxideized compound in the presence of a catalyst, a

solvent and water in an installation comprising at least a reactor containing the catalyst

DOW RESTRICTED - For internal use only

and at least two distillation columns, said method consisting in recycling the solvent in the reactor without prior water purification or elimination.

### **Description**

The present invention concerns a process for the synthesis of oxirane by reaction between an olefin and a peroxidized compound in the presence of a catalyst and a solvent. In particular it concerns the synthesis of propylene oxide by epoxidation of propylene using hydrogen peroxide in the presence of a catalyst containing TS-1.

It is known that propylene oxide can be synthesized by reaction between propylene and a peroxidized compound in the presence of TS-1. For example, in US patent 5 849 937 such a process is realized in several reactors arranged in series. In this known process the medium exiting from the last reactor may be fractionated or treated otherwise in order to recover the epoxide. The unconverted olefin may be recycled.

However, in this process the medium exiting from the last reactor contains, besides the unconverted olefin, a solvent and possibly water. This process has the disadvantage that it is uneconomical, because it does not involve the recuperation of the solvent.

The present invention is intended to remedy this drawback by devising a new process permitting the recovery of the solvent in a simple manner, eliminating the water and minimizing the consumption of steam and/or energy.

For this purpose the invention concerns a continuous process for the synthesis of oxirane by reaction of an olefin with a peroxidized compound in the presence of a

catalyst, a solvent and water in an installation consisting of at least one reactor containing the catalyst and at least two distillation columns according to which

- one introduces into the reactor the olefin, the solvent, the peroxide compound and the water,
- and one performs an epoxidation of the olefin to obtain the oxirane,
- one removes from the reactor a medium containing the formed oxirane, the unconverted olefin, the solvent, the unconsumed peroxide compound, the water and possibly by-products,
- the medium is introduced into a distillation column (A),
- at the head of the column (A) one obtains a mixture containing the greater part of the formed oxirane and the unreacted olefin, solvent, water and possibly by-products,
- the mixture is introduced into a condenser in order to eliminate part of the unconverted olefin,
- the mixture impoverished in unconverted olefin is recovered in liquid form,
- the liquid mixture is introduced into a second distillation column (B),
- at the foot of column (B) one recovers a mixture of solvent and water which is recycled to the reactor, and
- at the head of column (B) one obtains a medium based on oxirane.

An essential characteristic of the present invention with the possibility of directly recycling in the reactor without purification and/or elimination of the water, of the medium recovered at the foot of the column (B). This permits the recuperation of the solid in a simple way without purification treatment while still maintaining good productivity.

Distillation in column (A) has the purpose of eliminating as rapidly as possible the oxirane as soon as it is formed in the reaction medium in order to avoid its coming into contact with the other constituents of the reaction medium and to avoid the formation of by-products. The applicant has found, in other words, that when one synthesizes propylene oxide by using an aqueous solution of hydrogen peroxide as the peroxidized compound and the methanol as the solvent, by-products are formed by reaction between the propylene oxide and water or methanol, especially propylene glycol and methoxy propanols of the formulas  $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-OCH}_3$  and  $\text{CH}_2\text{-CH(OCH}_3\text{)-CH}_2\text{OH}$ . When epichlorhydrin is synthesized, by-products are formed by reaction between the epichlorhydrin and water or methanol, especially 1-chloropropanediol and chloromethoxy propanols of the formula  $\text{ClCH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-OCH}_3$  and  $\text{Cl-CH}_2\text{-CH(OCH}_3\text{)-CH}_2\text{OH}$ . The formation of byproducts reduces the selectivity of the process and therefore its yield.

The separation in column (A) is performed in a distillation column separate and distinct from the epoxidation reaction. Since the catalyst does not leave the epoxidation reactor the distillation is therefore performed in the absence of the epoxidation catalyst in order to avoid contact between the oxirane formed and the epoxidation catalyst, since the latter promotes the formation of byproduct.

The mixture recovered at the head of column (A) generally contains:

- the oxirane in a concentration of 30-90 wt.%, more commonly 45 to 75 wt.%,
- the unconverted olefin in a concentration of 2-20 wt.%, more frequently 5-15 wt.%,
- the solvent in a concentration of 5-40 wt.%, more frequently 10-25 wt.%,
- water in the concentration of less than 5 wt.%, more frequently less than 2 wt.%.

DOW RESTRICTED - For internal use only

The mixture recovered at the foot of column (A) generally contains:

- solvent in a concentration of 25-99 wt.%, especially 50-95 wt.%,
- unconverted olefin in a concentration of less than 1 wt.%, especially less than 0.1 wt.%,
- the unconsumed peroxidized compound in a concentration from 0.1 to 10 wt.%, especially 0.2-6 wt.%,
- water in a concentration from 5 to 60 wt.%, especially 20-50 wt.%,
- by-products in a concentration of 0.1-10 wt.%, especially 0.2-6 wt.%.

The condenser arranged downstream from column (A) has the function of eliminating part of the unconverted olefin present in the medium entering the condenser and of recovering a mixture impoverished in unconverted olefin in liquid form. The liquid mixture exiting from the condenser generally contains no more than 2 wt.% of unconverted olefin, especially no more than 0.5 wt.%.

The distillation in column (B) has the function of separating the solvent and water from the medium entering column (B). After separation the medium containing the oxirane which is recovered at the head of column (B) generally contains no more than 10 wt.% solvent, especially no more than 5 wt.%. It usually contains no more than 0.5 wt.% water, especially no more than 0.1 wt.%.

The mixture of solvent and water recovered at the foot of column (B) generally contains

- 25 to 99 wt.% solvent, especially 50-95 wt.%, and
- 0 to 20 wt.% water, especially 0.10 wt.%.

The conditions under which each distillation is performed (in column (A) and (B)) depend on the nature of the oxirane (and especially its boiling point), its concentration

of the medium introduced into the distillation column, the nature of the other constituents of the medium, their boiling points and the desired yield of the distillation.

Each distillation is generally performed at a temperature greater than or equal to 10°C, preferably greater than or equal to 40°C, values greater than or equal to 50°C being recommended. The temperatures ordinarily less than or equal to 125°C, more frequently less than or equal to 110°C, values less than or equal to 100°C being preferred.

Each distillation is usually performed at a pressure greater than or equal to 0.2 bar, preferably greater than or equal to 0.5 bar, values greater than or equal to 1 bar being most suitable. The pressure is generally less than or equal to 5 bar, especially less than or equal to 3 bar, values lower than or equal to 2 bar being especially recommended. In the present description any reference to the pressure of distillation corresponds to the absolute pressure measured at the head of the distillation column.

Each distillation column used in the process according to the invention is known by itself. For example one can use a column of conventional plates or a column with plates of the "dual-flow" type or again a column with a loose or structured packing.

Each distillation permits the separation of the greater part of the oxirane formed from the epoxidation reaction medium. This greater part is generally greater than or equal to 80% of the quantity of oxirane formed in the first reactor. It is most frequently greater than or equal to 90%. Ordinarily it is less than or equal to 99.9%. Especially it is less than or equal to 99%.

The number of theoretical plates in each distillation column is generally greater than or equal to 20, more particularly greater than or equal to 40. A number less than or equal to 80 gives good results. A number less than or equal to 60 is recommended.

DOW RESTRICTED - For internal use only

The rate of the molar reflux (corresponding to the molar flow rate of the liquid sent to the head of the column equipped with the complex of distillate-vapor plus the liquid delivered to the head of the column) in each distillation column is usually greater than or equal to 0.5, preferably greater than or equal to 0.8. This rate is usually less than or equal to 5, most frequently less than or equal to 2.5.

In a first form of realization of the process according to the invention the medium recovered at the head of the column (B) is introduced into a third distillation column (C), and at the head of column (C) the unconverted olefin is recovered. The latter may advantageously be recycled to the reactor.

The distillation in column (C) has the function of eliminating the unconverted olefin from the medium entering column (C) and therefore of purifying the medium containing the oxirane and unconverted olefin. When the olefin introduced into the reactor contains impurities, generally light ones, the latter are also eliminated in column (C). As an example one can mention sources of propylene which contain up to 10 wt.% propane.

The distillation in column (C) may be performed under the conditions specified above for column (A) and (B).

The medium recovered at the head of column (C) generally contains:

- from 30 to 90 wt.% olefin, especially 40-70 wt.%, and
- from 10 to 70 wt.% impurities introduced with the olefin into the reactor, especially 30-60 wt.%.

The medium recovered at the foot of column (C) generally contains no more than 0.05 wt.% of unconverted olefin, in particular no more than 0.01 wt.%. It generally does

not contain more than 0.1 wt.% of impurities introduced with the olefin, especially no more than 0.02 wt.%.

In a second form of realization of the process according to the invention one introduces the medium recovered at the foot of column (C) into a fourth distillation column (B), and at the head of column (B) one recovers the oxirane formed. The medium recovered at the foot of column of column (B) which contains the by-products may advantageously be recycled into column (B). This recycling permits the elimination from the oxirane of the by-products formed in column (C) by reaction of the oxirane with the solvent (especially alcohol) and water or by corrosion while still permitting the recovery of the entrained oxirane.

The distillation in column (D) has the function of eliminating the heavy impurities such as the by-products described above from the medium entering into column (D), the by-products formed in column (D) as well as the corrosion products and therefore of purifying the medium containing the oxirane with respect to heavy impurities.

The distillation in column (D) can be performed under the conditions specified above for column (A) and (B).

The final product recovered at the head of column (D) generally contains no more than 0.1 wt.% of heavy impurities, especially no more than 0.01 wt.%. It generally contains at least 95 wt.% oxirane, especially at least 98%, preferably at least 99.5 wt.%. One can achieve a purity of 99.9 or 99.99 wt.%.

In a third form of realization of the process according to the invention the reactor is composed of two reactors arranged in parallel, said two reactors being capable of operating simultaneously or alternately. This third form of realization has the advantage of being capable of synthesizing oxirane continuously with a relatively constant yield



although the catalytic activity of the epoxidation catalyst drops with time. This form of realization permits, in effect, the stopping of one of the two reactors to regenerate or replace the catalyst while the other reactor continues to synthesize.

In a fourth form of realization of the process according to the invention the medium removed from the reactor is initially subjected to an expansion before being introduced in the column (A). This form is especially suitable when the epoxidation is performed under pressure or in the presence of a gaseous compound. This gaseous compound may be the same olefin (e.g. propylene) or an inert gas which is introduced into the reaction medium of epoxidation to permit the entrainment of the oxirane and its exit from the reactor as described in the patent application WO 99/48883 of the applicant.

In a fifth form of realization of the process according to the invention the catalyst is present in the reactor in the form of particles, part of which at least is in the fluidized state as is described in the patent application of the applicant while on the same date as the present application and titled "Procede de fabrication d'oxiranne en presence d'un catalyseur sous forme de particules" (whose content is incorporated by reference).

This form of realization permits one to obtain a homogeneous dispersion of the catalyst in the epoxidation reaction medium, the good heat exchange and therefore easy control of the reaction temperature. In this form it is recommended that the medium exiting from the reactor pass through a filter before being introduced into column (A) or, as the case may be, before being subjected to expansion.

In a sixth form of realization which is preferred the installation displays at least two reactors arranged in series, each of which contains part of the catalyst and at least three distillation columns and according to which:

DOW RESTRICTED - For internal use only

- one introduces into the first reactor a first part of the olefin, the solvent and the peroxide compound,
- one performs an epoxidation of the first part of the olefin to form a first part of the oxirane,
- one removes from the first reactor a medium consisting of the first part of the oxirane formed, the unconverted olefin, the solvent, the unconsumed peroxide compound, and possibly by-products,
- the medium is introduced into a first distillation column (A),
- one recovers at the head of the column (A) a first mixture containing the greater part of the formed oxirane and the unconverted olefin, the solvent, and the water and possibly by-products,
- at the foot of column (A) one recovers a first medium impoverished in oxirane which contains the solvent, the unconverted olefin, the unconsumed peroxide compound and possibly by-products,
- into a second reactor one introduces the first medium impoverished in oxirane, a second part of the olefin and possibly a second part of the peroxide compound,
- and one performs an epoxidation of the second part of the olefin in order to form a second part of the oxirane,
- one removes from the second reactor a medium containing the second part of the oxirane formed, the solvent, the unconverted olefin, the unconsumed peroxide compound and possibly by-products,
- one introduces the medium into another distillation column (A'),

- at the head of column (A') one recovers a second mixture containing the greater part of the oxirane formed and the unconverted olefin, the solvent, water and possibly byproducts,
- at the foot of column (A') one recovers a second medium impoverished in oxirane containing the solvent, the unconverted olefin, the unconsumed peroxide compound and possibly by-products,
- one introduces each of the first and second mixtures containing the greater part of the oxirane formed and the unconverted olefin into a condenser to separate a part of the unconverted olefin,
- one removes from each of the condensers a mixture impoverished in unconverted olefin in liquid form,
- one introduces the liquid mixture into a second distillation column (B),
- at the foot of column (B) one recovers a mixture of solvent and water which is recycled to the first reactor, and
- at the head of column (B) one recovers a mixture based on oxirane.

In this sixth form of realization of the process according to the invention it may be advantageous to introduce all of the peroxidized compound into the first reactor as described in the patent application of the applicant filed on the same date as the present patent application and titled "Procede de fabrication d'oxiranne au moyen d'un compose peroxyde" (whose content is incorporated by reference). The other reactor or reactors are therefore not fed with the fresh peroxidized compound but only with the peroxidized compound which is present in the medium coming from the previous reactor and which has not been consumed in said previous reactor. The fact of not adding the peroxidized compound to the other reactor(s) permits the consumption of

100% of the total quantity of the peroxidized compound used without thereby reducing the rate of the reaction relative to a process utilizing the same total quantity of peroxidized compound but in which each reactor is fed with fresh peroxidized compound.

In this sixth form of realization of the process according to the invention it may be advantageous to recycle a fraction of the medium produced at the foot of one of the columns (A) and (A') to the reactor directly upstream. This permits the maintenance of a constant rate of circulation of the reaction medium in the reactor and does not perturb the flow. This practice is especially advantageous when the catalyst is used in the fluidized state.

In this sixth form of realization the installation may obviously consist of more than two reactors connected in series. The installation preferably displays three reactors arranged in series. In this case

- one introduces into a third reactor a third part of the olefin, the second medium recovered at the foot of column (A') and possibly a third part of the peroxide compound,
- one performs epoxidation of the third part of the olefin to form a third part of the oxirane,
- one removes from the third reactor a medium consisting of the third part of the oxirane, the solvent, the unconverted olefin, possibly the unconsumed peroxide compound and possibly by-products,
- one introduces this medium into yet another distillation column (A"),
- one recovers at the head of column (A") a medium which is recycled after condensation to the first reactor.

- one recovers at the foot of column (A'') an aqueous effluent.

The distillations in columns (A') and (A'') have the same function as that in column (A) and may be accomplished as in column (A).

In this sixth form of realization each reactor is fed with olefin. The peroxide compound and the solvent are introduced into the first reactor. Fresh peroxidized compounds may also be introduced in one or more of the other reactors. Each reactor contains part of the catalyst which does not leave the reactor. When the catalyst is present in the form of a fixed bed it is generally not necessary to take precautions to maintain the catalyst in the reactor. On the contrary when the catalyst is present in the form of particles, part of which at least is in the fluidized state, it is recommended that a free zone be provided above the fluidized bed in order to arrest the particles of catalyst which are in motion and/or to provide a filter at the exit from the reactor.

In this sixth form of realization one will preferably utilize reactors of identical dimensions. This permits the alternation of the function of the reactors when the deactivated catalyst from one reactor is replaced by fresh catalyst or regenerated without disturbing the functioning of the installation (called "carousel" functioning).

The forms of realization described above may be combined with each other.

One form of realization which is highly suitable is diagramed in Figure 1. In this form the reactor 1 contains the catalyst, preferably a fluidized bed 2. The reactor 1 is fed with olefin through conduit 3 and then through conduit 4, with peroxidized compound thorough conduit 5 and then through conduit 4 and with solvent through conduit 4 which comes from another part of the installation which is described later on. In the reactor the olefin reacts with the peroxidized compound in the presence of the catalyst to form the oxirane. The medium exiting from reactor 1 via conduit 6 contains

the solvent, the oxirane, the unconsumed peroxidized compound, the unconverted olefin and possibly by-products. This medium passes through a filter 7 and sent via conduit 8 to recipient 9 where it is subjected to expansion. The medium is then transported via conduit 10 to a distillation column (A). At the foot of the distillation column (A) one recovers the medium containing solvent, the unconsumed peroxidized compound and possibly the by-products. This medium, part of which may be recycled into the reactor via conduit 11 and 4 is purged in order to evacuate an aqueous effluent which contains impurities. At the head of column (A) one recovers a mixture of oxirane and unconverted olefin. This mixture is sent via conduit 12 to a condenser 13 which separates the oxirane from the unconverted olefin. The unconverted olefin is recycled is recycled to reactor 1 via conduits 14, 3 and 4. A purge 21 permits the evacuation of the gaseous impurities. The liquid mixture impoverished in olefin and recovered from the condenser is sent via conduit 15 to a distillation column (B). The mixture of solvent and water recovered at the foot of column (B) is recycled via conduit 4 to reactor 1. The medium recovered at the head of column (B) which contains the oxirane which is purified with respect to solvent and water is sent via conduit 16 to a distillation column (C). At the head of column (C) one recovers the unconverted olefin which is recycled via conduits 17, 14, 3 and 4 through reactor 1. The medium recovered at the foot of column (C) which contains the oxirane and which is purified with respect to solvent, water and unconverted olefin is sent via conduit 18 to a distillation column (D). At the foot of column (D) one recovers the heavy impurities which are recycled via conduit 19 to the column (B). At the head of column (D) one recovers via conduit 20 the oxirane purified of solvent, water, unconverted olefin, light and heavy impurities.

One form of realization especially preferred is diagrammed in Figure 2. One here utilizes three reactors arranged in series. In this form the reactors 1, 2 and 3 each contain part of the catalyst, preferably in a fluidized bed 4, 5 and 6. The reactor 1 is fed with a first part of the olefin through conduit 7 and then through conduit 8, with peroxidized compound through conduit 9 and then through conduit 8, and with solvent through conduit 8 which comes from another part of the installation which is described later on. In the reactor 1 the first part of the olefin reacts with the peroxidized compound in the presence of the catalyst to form a first part of the oxirane. The medium exiting from reactor 1 via conduit 10 contains the solvent, the first part of the oxirane, the unconsumed peroxidized compound, the unconverted olefin and possibly the by-product. The medium passes through a filter 11, it is sent via conduit 12 to the recipient 13 where it is subjected to expansion. The medium is then transported via conduit 14 to a distillation column (A). At the foot of distillation column (A) one recovers a medium containing solvent, unconsumed peroxidized compound and possibly part of the unconverted olefin.

This medium is transported via conduit 15 to the second reactor 2. The reactor 2 is fed with a second part of the olefin via conduit 16. In the reactor to the second part of the olefin react with the unconsumed peroxidized compound coming from the first reactor in the presence of the catalyst 5 to form a second part of the oxirane. The medium exiting from reactor 2 via conduit 17 then contains solvent, the second part of the oxirane, the unconverted olefin and the unconsumed peroxidized compound not consumed in reactor 2. The medium passes through a filter 18 and is sent via conduit 19 to recipient 20 where it is subjected to an expansion. The medium is then transported via conduit 21 to a distillation column (A'). At the head of each column (A)

and (A'') one recovers two mixtures of oxirane and unconverted olefin. These mixtures are sent respectively via conduits 22 and 23 to condensers 24 and 25 which separate the oxirane from the unconverted olefin. The unconverted olefin is recycled to reactor 1 via conduits 26, 7 and 8 for that coming from column (A) and via conduit 27, 26, 7 and 8 for that coming from column (A'). A purge 43 permits the evacuation of the gaseous impurities. The liquid mixtures impoverished in olefin and recovered from condensers are sent via conduits 28 and 29 to a distillation column (B). The mixture of solvent and water recovered at the foot of column (B) is recycled via conduits 30, 7 and 8 to reactor 1. The medium recovered at the head of column (B) which contains the oxirane and which is purified of solvent and water is sent via conduit 31 to a distillation column (C). At the head of column (C) one recovers the unconverted olefin which is recycled via conduits 32, 26, 7 and 8 to reactor 1. The medium recovered at the foot of column (C) which contains the oxirane and which has been purified with respect to solvent, water and unconverted olefin is sent via conduit 33 to a distillation column (D). At the foot of column (D) one recovers the heavy impurities which are recycled via conduit 34 to column (B). At the head of column (D) one recovers via conduit 44 the oxirane purified of solvent, water, unconverted olefin, light and heavy impurities. At the foot of column (A') one recovers a medium containing solvent, unconsumed peroxidized compound not consumed in reactor 2 and possibly part of the unconverted olefin. This medium is transported via conduit 35 to the third reactor 3. The reactor 3 is fed with a third part of the olefin via conduit 36. In reactor 3 the third part of the olefin reacts with the unconsumed peroxidized compound coming from the second reactor in the presence of the catalyst 6 to form a third part of the oxirane. The conditions in reactor 3 are such that all of the peroxidized compound not yet consumed in the second reactor are consumed



in the reactor 3. The medium exiting from reactor 3 via conduit 37 then contains solvent, the third part of the oxirane, the unconverted olefin and possibly by-product. This medium passes through a filter 38 and is sent via conduit 39 to a distillation column (A"). At the foot of column (A") one recovers via conduit 40 an aqueous effluent. The medium recovered at the head of column (A") is sent via conduit 41 to a condenser 42 and is then recycled via conduit 8 to the first reactor 1.

The catalyst used in the process according to the invention generally contains a zeolite as the active element and preferably a titanium zeolite. The term titanium zeolite refers to a solid containing silica which displays a microporous crystalline structure of the zeolite type and in which several atoms of silicon had been substituted by atoms of titanium. The titanium zeolite advantageously has a crystalline structure of the type ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, MCM-41, ZSM-48. It may also have a crystalline structure of the beta zeolite type, preferably free of aluminum. The zeolites having an infrared absorption band at approximately  $950-960\text{ cm}^{-1}$  are well suited. Titanium zeolites of the silicalite type are preferred. They conform to the formula  $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$  in which x is 0.0001 to 0.5, preferably 0.001 to 0.05 are suitable. The materials of this type which are known under the name TS-1 have a microporous crystalline zeolite structure similar to the zeolite ZSM-5.

The catalyst used in the process according to the invention advantageously exist in the form of particles obtained by extrusion as described in the patent application WO 99/28029 of the applicant or by a spray process as described in patent application WO 99/24164 of the applicant. The content of these patent applications is incorporated by reference in this one.

The solvent used in the process according to the invention may be chosen from among the saturated, linear or branched aliphatic alcohols. The alcoholic solvent generally contains up to 10 carbon atoms, preferably 1 to 6 carbon atoms. As example 1 can mention methanol and ethanol. Methanol is preferred.

The quantity of solvent used in the first reactor is generally at least 25 wt.% of the liquid reaction medium present in the first reactor, in particular at least 40 wt.%, for example at least 50 wt.%. This quantity usually does not exceed 99 wt.%, especially 95 wt.%.

The molar ratio between the quantities of olefin and the peroxidized compound used in the process according to the invention is generally at least 0.1, especially 0.2 and preferably 0.5. This molar ratio is most frequently at most 100, especially at most 50 and preferably at most 25.

In the process according to the invention the peroxidized compound is generally used in the first reactor in a quantity of at least 0.005 moles per hour and per gram of catalyst present in the first reactor, especially at least 0.01 mole. The quantity of peroxidized compound is usually less than or equal to 25 moles and especially less than or equal to 10 moles. Preference is given to a quantity of peroxidized compound greater than or equal to 0.03 mole and less than or equal to 2.5 mole.

In the process according to the invention the peroxidized compound is advantageously used in the form of an aqueous solution. Generally the aqueous solution contains at least 2 wt.% of the peroxidized compound, especially at least 5 wt.%. It usually contains at most 90 wt.% of the peroxidized compound, especially 70 wt.%. A concentration of 30 to 40 wt.%, e.g., about 36 wt.%, is especially suitable.

The temperature of the reaction between the olefin and the peroxidized compounds may vary from 10 to 125°C. In an advantageous variant as described in the patent application EP 99/08703 of the applicant it is greater than 35°C in order to overcome the progressive deactivation of the catalyst. The temperature may be greater than or equal to 40°C and preferably greater than or equal to 45°C. A temperature greater than or equal to 50°C is especially preferred. The temperature of the reaction is preferably less than 100°C.

In the process according to the invention the reaction between the olefin and the peroxidized compound may take place at atmospheric pressure. It may also take place under pressure. Generally this pressure does not exceed 40 bar. A pressure of 20 bar is suitable in practice.

The peroxidized compounds which may be used in the process according to the invention are the peroxidized compounds which contain one or more peroxide (-OOH) functions which may liberate active oxygen and are capable of accomplishing an epoxidation. Hydrogen peroxide and peroxidized compound which may produce hydrogen peroxide under the conditions of the epoxidation reaction are very well suited. Hydrogen peroxide is preferred.

When hydrogen peroxide is used it may be of interest to use in the process according to the invention an aqueous solution of hydrogen peroxide in the crude or raw state, i.e. not purified. For example one may use a solution obtained by simple extraction with essentially pure water of the mixture coming from the oxidation of at least one alkyl anthrohydroquinone (the process called "AO" or auto-oxidation process") without further treatment and washing and/or purification. These raw solutions of hydrogen peroxide generally contain from 0.001 to 10 g/l of organic impurities

expressed as TOC (total organic carbon). They usually contain metal cations (such as those of the alkali or alkaline earth metals such as sodium) and anions (such as phosphates, nitrates) in contents of 0.01 to 10 g/l.

In another variant of the process one may use a solution of hydrogen peroxide produced by direct synthesis from oxygen and hydrogen in the presence of methanol.

When hydrogen peroxide is utilized a slight decomposition of the latter into water and oxygen may be observed during the process. This oxygen is mixed with the unconverted olefin. To avoid the risk of explosion it is recommended that the gas shuttle containing the unconverted olefin and oxygen be treated to remove the oxygen. This treatment can be performed, e.g., by using pervaporation with membranes or by chemical treatment, e.g., with sulfite.

The oxirane which may be prepared by the process according to the invention is an inorganic compound containing a grouping corresponding to the general formula:



The oxirane generally contains 2 to 10 carbon atoms, preferably 3 to 6 carbon atoms. The oxiranes which may be prepared advantageously by the process according to the invention are 1,2-epoxypropane and 1,2-epoxy-3-chloropropane. A preferred oxirane is 1,2-epoxypropane.

The olefins which are suitable in the process according to the invention generally contain 2 to 10 carbon atoms and preferably 3 to 6 carbon atoms. Propylene, butylene and allyl chloride are suitable. Propylene and allyl chloride are preferred. Propylene is especially preferred.

In the process according to the invention it may be of interest to control the pH of the liquid phase. For example it may be of interest to maintain the pH of the liquid phase

during the reaction between the olefin and the peroxidized compound at a value of 4.8-6.5, e.g. by addition of a base (sodium hydroxide) to the epoxidation medium, as is recommended in the patent application WO 99/48882 of the applicant (whose content is incorporated by reference in the present patent application). This base may be introduced into a single reactor (e.g. the first reactor) or into several reactors. It is preferably introduced into each reactor.

The reaction between the olefin and the peroxidized compound may be performed in the presence of a salt such as sodium chloride as described in patent application WO EP 99/08703 of the applicant (whose content is incorporated by reference in the present patent application). This salt may be introduced into a single reactor (e.g. the first reactor) or into several reactors. It is preferably introduced into each reactor.

It may be advantageous to introduce the olefin in the state diluted in one or more alkanes. For example one may introduce into the epoxidation reactors a fluid containing the olefin and also at least 10% (especially 20%, for example at least 30%) by volume of one or more alkanes. For example, in the case of propylene the latter may be mixed with at least 10 vol.% of propane when the unconverted recycled propylene is introduced into the reactor. It may also involve a source of propylene not completely purified of propane.

The process according to the invention gives better results when the oxirane is propylene oxide, the olefin is propylene, the peroxidized compound is hydrogen peroxide, the solvent is methanol and the catalyst contains TS-1.

The examples which follow are intended to illustrate the present invention without limiting it in any way.

DOW RESTRICTED - For internal use only

Examples 1 and 2 were calculated by means of the program ASPEN PLUS® of ASPEN TECHNOLOGY INC. using the kinetic parameters of the reaction determined on the basis of the experimental tests described and the liquid-vapor equilibria available in the literature.

### **Example 1**

In this example the synthesis of propylene oxide is performed in two reactors in series with intermediate separation of the propylene oxide formed in the first reactor in a first rectification column. The mixture is drawn at the head of this first rectification column after removal of the greater part of the unconverted propylene is mixed with the ethylene of the second reactor and fed to a second rectification column which separates at the head the propylene oxide formed and the remainder of the propylene, and at the foot the methanol, water, hydrogen peroxide not converted and the by-products; the foot of this second column is sent to a third rectification column to separate at the head the methanol and at the foot an aqueous effluent.

326.5 kmole/h of hydrogen peroxide accompanied by 1100 kmole/h of water are mixed with 1500 kmole/h of methanol, 600 kmole/h of propylene and the recycled fraction from the head of the rectification column of the reaction medium leaving the first stage of the reaction under a pressure sufficient to solubilize all of the propylene at the reaction temperature. The reaction mixture is introduced continuously at 70°C into a methodical reactor containing 600 kg of catalyst. The reactor is held at 70°C by an adequate cooling system.

The effluent from the reactor is sent to a first rectification column containing 60 theoretical plates (including condenser and boiler); the feed is performed at the level of the seventh theoretical plate (counting from the condenser); the column is operated at

DOW RESTRICTED - For internal use only

1.1 bar absolute (pressure at head of column); the temperature at the head of this column is held at 40°C (distillate partially vaporized); the molar reflux rate is fixed at 2, the total flow rate of distillate is adjusted in such a way as to recuperate in the distillate 98% of the propylene oxide present in the feed.

The mixture removed from the foot of this first column which is impoverished in propylene oxide, is divided into two fractions, the first which contains 90 vol% of the mixture is recycled to the feed of the first reactor, the second which contains the remainder of the mixture obtained at the foot of the rectification column is mixed with 100 kmole/h of propylene at a pressure sufficient to solubilize all of the propylene at the reaction temperature and introduced continuously at 70°C into a second methodical reactor containing 820 kg of catalyst and held at 70°C by an adequate cooling system.

The vapor flux produced at the head of the first rectification column is sent to a condenser held at -20°C; the condensed liquid is separated from the vapor, mixed with the liquid distillate produced at the head of the first column of rectification and directed to a second rectification column containing 48 theoretical plates (including condenser and boiler), said mixture being fed at the level of the eighth theoretical plate (counting from the condenser); the effluent from the second is also sent to the second rectification column; it is fed at the level of the twentieth theoretical plate (counting from the condenser); the column is operated at 2.2 bar absolute (pressure at head of column); the molar reflux rate is fixed at 2; the temperature of the head is adjusted in such a way as to condense totally the vapors from the head of the column; the flow rate of distillate is adjusted in such a way to serve a content of 1 g/kg of propylene oxide at the foot of the column.

The mixture produced at the foot of the second rectification column is directed to a third rectification column containing 30 theoretical plates (including condenser and boiler); the feed is performed at the level of the fifteenth theoretical plate (counting from the condenser); the column is operated at 1 bar absolute (pressure at head of column), the temperature of the head is adjusted in such a way as to totally condense the vapors from the head of the column; the mass reflux rate is fixed at 0.7; the flow rate of distillate is adjusted so as to assure a content of 1 g/kg of methanol at the foot of the column. The distillate produced at the head of the third rectification column contains the greater part of the methanol present in the feed of the first reactor; it is recycled as such to the feed of the first reactor.

The effluent produced at the foot of the third rectification column contains 0.04 kmole/h of hydrogen peroxide that has not been converted, 0.8 kmole/h of methanol and 13.8 kmole/h of by-product (chiefly methoxypropanol and propanediol); the yield of C3 reaches 95.7% for a conversion rate of the hydrogen peroxide of 99.99%. The consumption of energy by the boiler of the second rectification column rises to 14000 kW and that of the boiler of the third column to 25300 kW for a total consumption by the two columns of 39300 kW.

## **Example 2**

In this example the synthesis of propylene oxide is performed in two reactors in series with intermediate separation of the propylene oxide formed in the first reactor in a first rectification column. The mixture removed at the head of this first rectification column after separation of the greater part of the unconverted propylene is fed to a second rectification column which separates at the head the formed propylene oxide and the remainder of the propylene and at the foot the methanol, water, hydrogen



peroxide and the by-products entrained in the distillate of the first rectification column; the foot of this column is recycled directly to the first reactor; the effluent from the second reactor is sent to a third rectification column for separation at the head of methanol, propylene oxide contained in the feed of the column and at the foot an aqueous effluent; the mixture produced at the head of third rectification column is recycled to the first reactor without additional purification.

326.5 kmole/h of hydrogen peroxide accompanied by 1100 kmole/h of water are mixed with 1500 kmole/h of methanol, 600 kmole/h of propylene and the fraction recycled from the foot of the rectification column of the reaction medium departing the first stage of the reaction under a pressure sufficient to solubilize all of the propylene at the reaction temperature. The reaction mixture is introduced continuously at 70°C into a methodical reactor containing 600 kg of catalyst. The reactor is held at 70°C by adequate cooling system.

The effluent from the reactor is directed to a first rectification column containing 60 theoretical plates (including condenser and boiler); the feed is performed at the level of the seventh theoretical plate (counting from the condenser); the column is operated at 1.1 bar absolute (pressure at the head of column); the temperature of the head of the column is held at 40°C (distillate partially vaporized); the molar reflux rate is fixed at 2; the total flow rate of the distillate is adjusted so as to recover in the distillate 98% of the propylene oxide present in the feed.

The mixture removed at the foot of this first column which is impoverished in propylene oxide, is divided into two fractions, the first which contains 90 vol% of the mixture is recycled to the feed of the first reactor, the second which contains the remainder of the mixture obtained at the foot of the rectification column is mixed with

100 kmole/h of propylene at a pressure sufficient to solubilize all of the propylene at the reaction temperature and introduced continuously at 70°C into a second methodical reactor containing 820 kg of catalyst and held at 70°C by an adequate cooling system.

The vapor flux produced at the head of the first rectification column is sent to a condenser held at -20°C; the condensed liquid is separated from the vapor, mixed with the liquid distillate produced at the head of the first rectification column and directed to a second rectification column containing 48 theoretical plates (including condenser and boiler), said mixture being fed at the level of the eighth theoretical plate (counting from the condenser); the column is operated at 2.2 bar absolute (pressure at head of column); the molar reflux rate is fixed at 2; the temperature of the head is adjusted so as to condense totally the vapors from the head of the column; the flow rate of distillate is adjusted so as to assure a content of 1 g/kg of propylene oxide at the foot of the column.

The effluent from the second reactor is directed toward a third rectification column containing 30 theoretical plates (including condenser and boiler); the feed is performed at the level of the fifteenth theoretical plate (counting from the condenser); the column is operated at 1 bar absolute (pressure at head of column), the temperature of the head is adjusted in such a way as to totally condense the vapors from the head of the column; the mass reflux rate is fixed at 0.7; the flow rate of distillate is adjusted so as to assure a content of 1 g/kg of methanol at the foot of the column. The distillate produced at the head of the third rectification column contains the greater part of the methanol and the propylene oxide present in the feed of the first reactor; it is recycled as such to the feed of the first reactor.

The effluent produced at the foot of the third rectification column contains 0.02 kmole/h of unconverted hydrogen peroxide, 0.8 kmole/h of methanol and 16.0 kmole/h of by-product (chiefly methoxypropanol and propanediol); the yield of C3 reaches 95.1% for a conversion rate of the hydrogen peroxide of 99.99%. The consumption of energy by the boiler of the second rectification column rises to 11100 kW and that of the boiler of the third column to 15700 kW for a total consumption by the two columns of 26800 kW.

**Claims** 1. Continuous process for fabrication of oxirane by reaction of an olefin with a peroxide compound in the presence of a catalyst, a solvent and water in an installation consisting of at least one reactor containing the catalyst and at least two distillation columns, according to which

- one introduces into the reactor the olefin, the solvent, the peroxide compound and the water,
  - and one performs an epoxidation of the olefin to obtain the oxirane,
  - one removes from the reactor a medium containing the formed oxirane, the unconverted olefin, the solvent, the unconsumed peroxide compound, the water and possibly by-products,
  - the medium is introduced into a distillation column (A),
  - at the head of the column (A) one obtains a mixture containing the greater part of the formed oxirane and the unreacted olefin, solvent, water and possibly by-products,
  - the mixture is introduced into a condenser in order to eliminate part of the unconverted olefin,
  - the mixture impoverished in unconverted olefin is recovered in liquid form,
- DOW RESTRICTED - For internal use only

- the liquid mixture is introduced into a second distillation column (B),
  - at the foot of column (B) one recovers a mixture of solvent and water which is recycled to the reactor, and
  - at the head of column (B) one obtains a medium based on oxirane.
2. Process as in claim 1 according to which one introduces the medium recovered at the head of the column (B) into a third distillation column (C), and one recovers at the head of column (C) the unconverted olefin which is recycled to the reactor.
3. Process as in claim 2 in which one introduces the medium recovered at the foot of column (C) into a fourth distillation column (D), at the head of column (D) one recovers the oxirane formed, and at the foot of column (D) a medium containing by-products which are recycled to column (D).
4. Process as in any of claims 1-3 according to which the reactor is composed of two reactors arranged in parallel, said two reactors being capable of operating simultaneously or alternately.
5. Process as in any of claims 1-4 in which the medium withdrawn from the reactor is first subjected to an expansion before being introduced into column (A).
6. Process as in any of claims 1-5 in which the catalyst is present in the reactor in the form of particles, part of which at least is in the fluidized state.
7. Process as in claim 6 in which the medium exiting from the reactor passes through a filter before being introduced into column (A) or, as the case may be, before being subjected to the expansion.
8. Process as in any of claims 1-7 according to which the installation consists of at least two reactors arranged in series, each of which contains part of the catalyst and at least three distillation columns and according to which

- one introduces into the first reactor a first part of the olefin, the solvent and the peroxide compound,
- one performs an epoxidation of the first part of the olefin to form a first part of the oxirane,
- one removes from the first reactor a medium consisting of the first part of the oxirane formed, the unconverted olefin, the solvent, the unconsumed peroxide compound, and possibly by-products,
- the medium is introduced into a first distillation column (A),
- one recovers at the head of the column (A) a first mixture containing the greater part of the formed oxirane and the unconverted olefin, the solvent, and the water and possibly by-products,
- at the foot of column (A) one recovers a first medium impoverished in oxirane which contains the solvent, the unconverted olefin, the unconsumed peroxide compound and possibly by-products,
- into a second reactor one introduces the first medium impoverished in oxirane, a second part of the olefin and possibly a second part of the peroxide compound,
- and one performs an epoxidation of the second part of the olefin in order to form a second part of the oxirane,
- one removes from the second reactor a medium containing the second part of the oxirane formed, the solvent, the unconverted olefin, the unconsumed peroxide compound and possibly by-products,
- one introduces the medium into another distillation column (A'),

- at the head of column (A') one recovers a second mixture containing the greater part of the oxirane formed and the unconverted olefin, the solvent, water and possibly byproducts,
- at the foot of column (A') one recovers a second medium impoverished in oxirane containing the solvent, the unconverted olefin, the unconsumed peroxide compound and possibly by-products,
- one introduces each of the first and second mixtures containing the greater part of the oxirane formed and the unconverted olefin into a condenser to separate a part of the unconverted olefin,
- one removes from each of the condensers a mixture impoverished in unconverted olefin in liquid form,
- one introduces the liquid mixture into a second distillation column (B),
- at the foot of column (B) one recovers a mixture of solvent and water which is recycled to the first reactor, and
- at the head of column (B) one recovers a mixture based on oxirane.

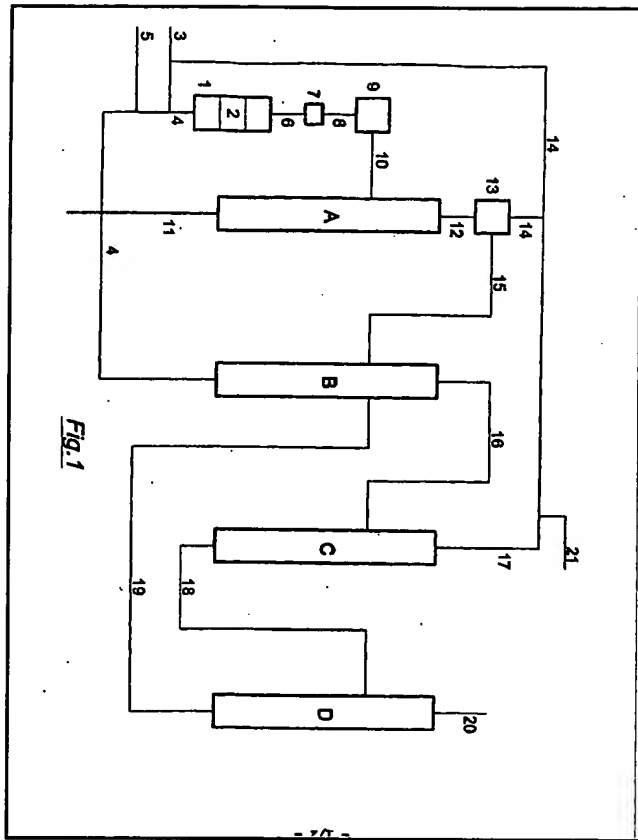
9. Process as in claim 8 in which all of the peroxide compound is introduced into the first reactor.

10. Process as in claim 8 or 9 in which

- one introduces into a third reactor a third part of the olefin, the second medium recovered at the foot of column (A') and possibly a third part of the peroxide compound,
- one performs epoxidation of the third part of the olefin to form a third part of the oxirane,

- one removes from the third reactor a medium consisting of the third part of the oxirane, the solvent, the unconverted olefin, possibly the unconsumed peroxide compound and possibly by-products,
- one introduces this medium into yet another distillation column (A"),
- one recovers at the head of column (A") a medium which is recycled after condensation to the first reactor.
- one recovers at the foot of column (A") an aqueous effluent.

11. Process as in any of claims 1-9 in which the oxirane is propylene oxide, the olefin is propylene, the peroxide compound is hydrogen peroxide, the solvent is methanol and the catalyst contains TS-1.



**Fig. 1**



